Über neue Cyclopentadienyl-komplexe von Zink und Cadmium, Niob und Tantal, sowie von Thorium und Rhenium

von

ARNO TREIBER

2

1962

Über neue Cyclopentadienyl-komplexe von Zink und Cadmium, Niob und Tantal, sowie von Thorium und Rhenium.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Arno Treiber
aus
Friedrichshafen

1962

Berichterstatter: Prof. Dr.E.O. Fischer

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1962

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Meiner Familie

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546824_0084

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1959 bis 1962 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof.Dr.E.O.Fischer durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof.Dr.E.O. Fischer

möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank für viele wertvolle Anregungen, seine großzügige Unterstützung und für die stets freundliche, persönliche Anteilnahme ausdrücken.

Dem Institutsvorstand

Herrn Prof.Dr.-Ing.Dr.h.c.E.Wiberg

bin ich für die Überlassung wertvoller Institutsmittel zu Dank verpflichtet.

Für die Interpretation zahlreicher IR-Spektren möchte ich mich bei

Herrn Dr.H.P.Fritz

bedanken.

Nicht zuletzt schulde ich der

Hermann-Schlosser-Stiftung, Frankfurt

für die Gewährung eines Stipendiums aufrichtigen Dank.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Einleitung 1

II. Allgemeiner Teil 4

A. Zink und Cadmium 4

1. Struktur von Äthyl-cyclopentadienyl-zink

a. Darstellung 6

b. Struktur 6

2. Di-cyclopentadienyl-zink

a. Darstellung 9

b. Eigenschaften 10

c. Struktur 12

3. Versuche zur Darstellung eines Di-cyclopentadienyl-cadmiums 16

4. Äthyl-cyclopentadienyl-cadmium

a. Darstellung 17

b. Eigenschaften 18

c. Struktur 20

B. Niob und Tantal 23

1. Tantal-tetra-cyclopentadienyl

a. Darstellung 25

b. Eigenschaften 26

c. Struktur und Bindungsvorstellungen ... 28

2. Niob-tetra-cyclopentadienyl

a. Darstellung 34

b. Eigenschaften 36

Seite

c. Struktur 38

3. Di-niob-hexa-cyclopentadienyl

a. Darstellung 41

b. Eigenschaften 42

c. Struktur 43

4. Versuche zur Darstellung von Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-derivaten des Nb und Ta..... 45

5. Di-cyclopentadienyl-tantal-tri-hydrid

a. Darstellung und Eigneschaften 46

b. Strukturfrage von Di-cyclopentadienyl-tri-hydrid-komplexen 47

6. Di-cyclopentadienyl-niob-boranat

a. Darstellung 54

b. Eigenschaften 54

c. Struktur 55

7. Versuche zur Darstellung von Di-benzol-tantal 57

C. Thorium 59

Thorium-tetra-cyclopentadienyl

a. Darstellung 59

b. Eigenschaften 61

c. Struktur und Bindungsvorstellungen ... 62

D. Rhenium 65

Seite

III. Experimenteller Teil 67

A. Arbeitsmethodik 67

B. Zink und Cadmium

1. Darstellung von $C_2H_5ZnC_5H_5$ 71
2. Umsetzung von $ZnCl_2$ mit C_5H_5MgBr 72
3. Darstellung von $Zn(C_5H_5)_2$ in Diäthyläther 73
4. Darstellung von $Zn(C_5H_5)_2$ in Tetrahydrofuran 74
5. Ferrocentest von $Zn(C_5H_5)_2$ 75
6. Umsetzung von $CdCl_2$ mit NaC_5H_5 in Diäthyläther 75
7. Umsetzung von CdJ_2 mit NaC_5H_5 in Diäthyläther 76
8. Umsetzung von $CdCl_2$ mit NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran 76
9. Umsetzung von $CdCl_2$ mit KC_5H_5 in Diäthyläther 76
10. Darstellung von $C_2H_5CdC_5H_5$ 77
11. Ferrocentest von $C_2H_5CdC_5H_5$ 79

C. Niob und Tantal

1. Darstellung von $Ta(C_5H_5)_4$ in Diäthyläther 79
2. Darstellung von $Ta(C_5H_5)_4$ in Benzol ... 80
3. Diels-Alder-Reaktion von $Ta(C_5H_5)_4$ mit Maleinsäureanhydrid 81

Seite

4. Hydrierung von $Ta(C_5H_5)_4$ 81
5. Darstellung von $Nb(C_5H_5)_4$ in Diäthyläther 84
6. Darstellung von $Nb(C_5H_5)_4$ in Benzol 84
7. Diels-Alder-Reaktion von $Nb(C_5H_5)_4$ mit Maleinsäureanhydrid 85
8. Darstellung von $Nb_2(C_5H_5)_6$ 86
9. Versuche zur Darstellung von Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-komplexen des Nb und Ta 87
10. Darstellung von $(C_5H_5)_2TaH_3$ 89
11. Darstellung von $(C_5H_5)_2NbBH_4$ 89
12. Versuche zur Darstellung von $Ta(C_6H_6)_2$ .. 90

D. Thorium

1. Umsetzung von $ThCl_4$ mit NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran 91
2. Darstellung von $Th(C_5H_5)_4$ in Benzol 92
3. Darstellung von $Th(C_5H_5)_4$ mit KC_5H_5 93

E. Versuche zur Darstellung von Cyclopentadienyl-komplexen des Rheniums 94

IV. Zusammenfassung 96

V. Literaturverzeichnis 100

I. Einleitung

In den letzten 10 Jahren hat sich die Chemie der metallorganischen Verbindungen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen rasch zu einem eigenen Gebiet der Komplexchemie entwickelt. Obwohl der erste Vertreter dieser Gruppe, das Zeisesche Salz $(CH_2{=}CH_2\ PtCl_2)_2$ bereits seit dem Jahre 1827 bekannt ist, setzte ein intensiver Ausbau jedoch erst 1951 mit der Entdeckung des Ferrocens [1)2)] ein. Von einer Reihe von Arbeitskreisen konnte in kurzer Zeit eine große Anzahl von Metalldi-cyclopentadienylen und Derivate derselben zugänglich gemacht werden.

Die von den üblichen metallorganischen Verbindungen völlig abweichende Struktur des $Fe(C_5H_5)_2$ wurde rasch erkannt [3)4)], seine Bindungsverhältnisse bilden jedoch noch heute Gegenstand zahlreicher Diskussionen. Erst seit den letzten Jahren setzt sich die Auffassung, daß die Bindung durch das Eingreifen sämtlicher π-Elektronen in valenzmäßig unbeanspruchte Orbitale des Metalls zustande kommt, wobei möglichst eine Auffüllung zur nächst höheren Edelgaskonfiguration angestrebt wird, stets mehr durch, vor allem seit sie durch die Entdeckung des Dibenzol-chroms [5)] nachhaltig gestützt wurde.

Es zeigte sich, daß Cyclopentadienylringe in Komplexen nicht nur ferrocenartig π-gebunden vorliegen können. So weisen die

Di-cyclopentadienyle des Calciums, Strontiums und Bariums [6] als typische Hauptgruppenmetalle, sowie auch des Mangans [7] zwar ebenfalls eine Doppelkegelstruktur auf, die Ringe sind jedoch weitgehendst heteropolar gebunden.

Trotz der Vielfalt der bereits bekannten Verbindungen liegen bei einer großen Anzahl von Metallen auch heute noch ungelöste Fragestellungen vor.

So zeigte z.B. das Di-cyclopentadienyl-quecksilber [8][9] von den meisten anderen Cyclopentadienylkomplexen von Nebengruppenelementen weitgehend abweichende Eigenschaften. Ein Teil dieser Arbeit war daher der Darstellung und Untersuchung von Zink- und Cadmium-cyclopentadienylkomplexen gewidmet. Es sollte dabei die Frage untersucht werden, inwieweit es sich bei diesem Verhalten um eine Eigenschaft der ganzen Gruppe oder um eine Sonderstellung des Quecksilbers, wie sie auch bei vielen anderen Verbindungen desselben zu beobachten ist, handelt.

Ebenso wie in der 4., 6. und 7. Nebengruppe [10] war auch in der 5. nur vom leichtesten Metall, dem Vanadin, ein reiner, ungeladener Di-cyclopentadienyl-komplex bekannt. Von den höheren Homologen konnten dagegen nur die Halogenderivate der Oxydationszahl +5 dargestellt werden, was wohl teilweise auf die Zunahme der Beständigkeit der höheren Oxy-

dationsstufen mit steigendem Atomgewicht zurückzuführen ist. Es sollte nun versucht werden, vom Niob und Tantal erstmals auch Cyclopentadienylverbindungen mit niedrigerer Oxydationsstufe zugänglich zu machen.

Nachdem es dabei gelungen war, Tetra-cyclopentadienyle beider Metalle zu fassen und ihre Strukturen zu klären, wurde schließlich noch versucht, weitere $Me(C_5H_5)_4$-Komplexe dieser Art darzustellen. Die Verhältnisse bei Thorium und Rhenium wurden dabei herausgegriffen und näher untersucht.

II. Allgemeiner Teil

A. Cyclopentadienylverbindungen von Zink und Cadmium.

Zu Beginn der Untersuchungen war von den Metallen der 2. Nebengruppe bereits eine ganze Reihe von Cyclopentadienylderivaten bekannt. In einem Patent aus dem Jahre 1957 [11] finden sich ein Äthyl-, Phenyl- und t-Butyl-cyclopentadienylzink erwähnt, in denen der Fünfring π-gebunden sein sollte. Das Zink würde dadurch Pseudokryptonkonfiguration erreichen. Der Äthyl- und Phenyl-Komplex wurde unabhängig davon seither auch von Strohmeier und Landsfeld [12] dargestellt und bestätigt. Alle diese Verbindungen sind farblos, in organischen Medien gut löslich und stark luft- und hydrolysenempfindlich. Äthyl-cyclopentadienyl-zink besitzt einen Schmelzpunkt von 69-70°C und sublimiert im Hochvakuum bereits bei Raumtemperatur; Phenyl-cyclopentadienyl-zink schmilzt bei 74-76°C und ist erwartungsgemäß im Hochvakuum erst bei höherer Temperatur flüchtig.

Eine endgültige Klärung, welche Struktur diese Komplexe besitzen, sollte zunächst am Beispiel des Äthyl-cyclopentadienylzinks versucht werden.

Ferner waren noch Di-cyclopentadienyl-quecksilber [8)9)], Cyclopentadienyl-quecksilber-chlorid und -jodid [8)] bekannt. Di-cyclopentadienyl-quecksilber stellt eine leicht gelblich gefärbte, extrem lichtempfindliche Verbindung dar, die sich

jedoch im Dunkeln längere Zeit unzersetzt aufbewahren läßt. Im Gegensatz zu den Cyclopentadienylderivaten des Zinks ist sie unempfindlich gegen Wasser. Da sie sich mit Maleinsäureanhydrid zu einem Addukt der Zusammensetzung $Hg(C_5H_5.C_4H_2O_3)_2$ und mit $FeCl_2$ quantitativ im Ferrocentest [13] zu Ferrocen umsetzen läßt, war angenommen worden, daß die Cyclopentadienylringe im $Hg(C_5H_5)_2$ über σ-Bindungen an das Metall gebunden sind. Diese Auffassung wird durch neuere Untersuchungen des IR-Spektrums im langwelligen Bereich [14] bestätigt, in denen allerdings zusätzlich auf eine gewinkelte Struktur geschlossen wurde, da die Verbindung in benzolischer Lösung ein Dipolmoment von 1 Debye aufweist.

In dieser Arbeit sollte nun versucht werden, neue Cyclopentadienylderivate von Zink und Cadmium darzustellen, vor allem die nach unbekannten Di-cyclopentadienyle, bei denen besonders das Strukturproblem interessant erschien. Nach den bisher bei den Cyclopentadienyl-Komplexen von Metallen der 2. Nebengruppe vorliegenden Erfahrungen waren Komplexe sowohl mit π- als auch mit σ-gebundenen Liganden möglich.

1. Struktur von Äthyl-cyclopentadienyl-zink.

a. Darstellung

Die Präparation erfolgte in Anlehnung an die Literatur [11] durch Umsetzung von C_5H_5MgBr und C_2H_5MgBr mit $ZnCl_2$ in Diäthyläther gemäß

$$ZnCl_2 + C_5H_5MgBr + C_2H_5MgBr \longrightarrow C_2H_5ZnC_5H_5 + 2MgBrCl.$$

Anschließend wurde das Solvens abgezogen und der dabei erhaltene Rückstand der Hochvakuumsublimation unterworfen. Da das Organyl bereits bei Raumtemperatur flüchtig ist, wird das Sublimationsgefäß zweckmäßigerweise mit Trockeneis gekühlt. Die dabei erhaltenen farblosen Kristalle wurden zur Reinigung resublimiert.

b. Struktur

Für die Struktur des Äthyl-cyclopentadienyl-zinks bestanden zwei Möglichkeiten:

Zunächst war es nicht ausgeschlossen, daß der Komplex in Analogie zu den herkömmlichen zinkorganischen Verbindungen einen Aufbau aus 2 σ-gebundenen Resten zeigte. Entsprechend der sp-Hybridisierung des Metalls war dann eine gestreckte Molekel (Abb.1) zu erwarten.

Andererseits schien auch eine Struktur mit einem ferrocenartig π-gebundenen Fünfring denkbar (Abb.2). Dann trugen wohl die im Sinne einer sp^3-Hybridisierung zur Pseudokryptonkonfiguration aufgefüllten Orbitale des Metalls zur Stabilisierung des Komplexes bei. Dieser Bau war in dem bereits erwähnten Patent [11] angenommen worden.

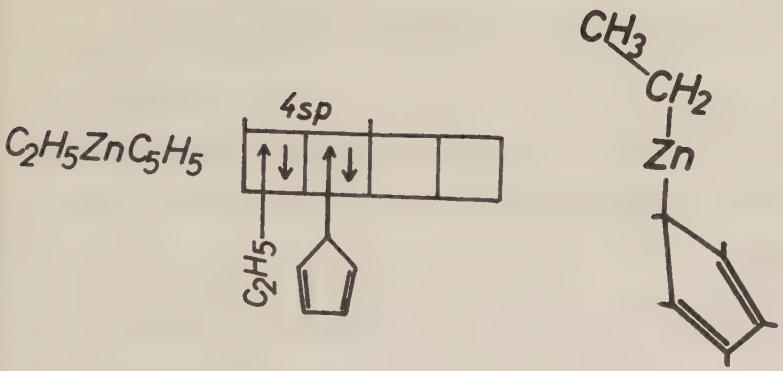


Abb. 1

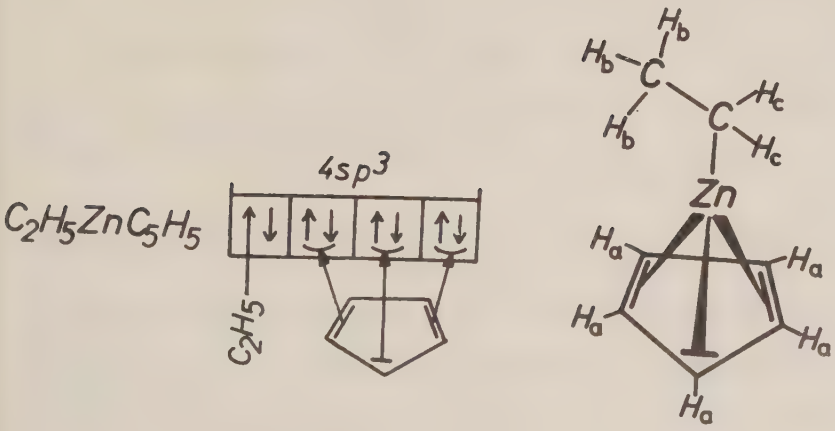


Abb. 2

Zur Entscheidung versuchten wir zunächst das IR-Spektrum

heranzuziehen; wegen der extremen Empfindlichkeit waren die Spektren der Substanz jedoch nur von geringer Qualität. Sie konnten daher nicht zu einer bindenden Aussage verwendet werden.

Durch Kernresonanzmessung [+)] mit einem Variankernresonanzspektrometer A-60 wurden dann anschließend von einer benzolischen Lösung folgende Signale (gegen TMS als äußeren Standard) erhalten:

τ-Wert	Intensität	Form des Signals	Zuordnung
4,55	5	Singulett	H_a
9,45	3	Triplett $J_{CH_2-CH_3} = 8$ cps	H_b
10,32	2	Quartett $J_{CH_2-CH_3} = 8$ cps	H_c

Die Signale bei $\tau = 9{,}45$ und $\tau = 10{,}32$ sind der Äthylgruppe zuzuordnen. Da für den Cyclopentadienylring nur eine einzige Linie bei $\tau = 4{,}55$ erscheint, müssen die Ringprotonen gleich gebunden sein, so daß also ein symmetrisierter, π-gebundener Cyclopentadienylrest im Molekül gemäß Abb. 2 vorliegen muß. Dabei resultiert ein auch durch die sp^3-Hybridisierung geforderter, tetraedrischer Aufbau, der aus einem ferrocen-

+) Herrn Dipl.-Chem. H. Keller sei für die Aufnahme und Auswertung von NMR-Spektren gedankt.

artigen Doppelkegel durch Austausch eines Ringes gegen die Äthylgruppe entstanden ist.

2. Di-cyclopentadienyl-zink

a. Darstellung

Das Äthyl-cyclopentadienyl-zink als erstes Cyclopentadienyl-derivat des Zinks war durch Umsetzung von C_2H_5MgBr und C_5H_5MgBr mit $ZnCl_2$ erhalten worden. Es lag daher nahe, zur Darstellung von Di-cyclopentadienyl-zink wasserfreies Zinkchlorid mit einem Überschuß an C_5H_5MgBr umzusetzen. Beim Zutropfen einer ätherischen Lösung von $ZnCl_2$ zu C_5H_5MgBr entstand sofort ein farbloser, kristalliner Niederschlag, jedoch ließ sich hier weder aus Filtrat noch Rückstand das gesuchte Organyl durch Sublimation am Hochvakuum oder Extraktion mit Diäthyläther oder Tetrahydrofuran gewinnen.
Die Isolierung gelang erst über die Reaktion von $ZnCl_2$ mit NaC_5H_5 in Diäthyläther im Sinne der folgenden Gleichung:

$$ZnCl_2 + 2\ NaC_5H_5 \longrightarrow Zn(C_5H_5)_2 + 2\ NaCl$$

Die breiartige Suspension von NaC_5H_5 in Äther wurde beim Zutropfen der ätherischen $ZnCl_2$-Lösung sofort dünnflüssig. Nach 2-3 stündigem Rühren und Kochen am Rückfluß wurde das Solvens an der Wasserstrahlpumpe abgezogen, der farblose Reaktionsrückstand am Hochvakuum getrocknet und anschließend der erschöpfenden Hochvakuumsublimation bei langsam bis 320°C steigender Temperatur unterworfen. Die gesuchte

Verbindung sublimierte dabei ab etwa 170°C in Form farbloser Kristalle.

Die weitere Reinigung erfolgt durch Resublimation im Hochvakuum unter erheblichen Verlusten. Bei 110-130°C ließen sich nur mehr etwa 30% der eingesetzten Menge analysenrein erhalten; die Ausbeute konnte später durch Verwendung eines Sublimationsrohres mit wassergekühltem Kühlfinger noch bis auf 70% verbessert werden. Die Darstellung des Organyls gelingt auch in Tetrahydrofuran als Reaktionsmedium; man setzt dazu $ZnCl_2$ zu einer Lösung von NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran zu, rührt 2-3 Stunden bei Raumtemperatur, zieht anschließend das Lösungsmittel ab und unterwirft den Rückstand bei langsam steigender Temperatur der Hochvakuumsublimation. Die Verbindung fällt wieder bei etwa 170°C an.

b. Eigenschaften.

Di-cyclopentadienyl-zink ist sehr luftempfindlich. Es zersetzt sich in sauren, neutralen oder basischen wässrigen Medien in heftiger Reatkion etwa gemäß

$$Zn(C_5H_5)_2 + 2\,HX \longrightarrow ZnX_2 + 2\,C_5H_6.$$

Das dabei freigesetzte Cyclopentadien konnte gaschromatographisch nachgewiesen werden.

In unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Petroläther ist die Substanz im Gegensatz zu üblichen Zink-di-organylen praktisch völlig unlöslich, in einigen Solvenzien mit

stärkerer Donorfunktion, etwa in Dioxan oder Schwefelkohlenstoff, tritt Zersetzung ein; in Diäthyläther ist $Zn(C_5H_5)_2$ spurenweise löslich.

Das Organyl besitzt keinen Schmelzpunkt; bei 190-200°C tritt im geschlossenen Rohr unter Braunfärbung Zersetzung ein.

Gemäß molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi \frac{293^\circ K}{Mol} = -(106 \pm 5).10^{-6} \frac{cm^3}{Mol}$$

$$\chi \frac{193^\circ K}{Mol} = -(104 \pm 5).10^{-6} \frac{cm^3}{Mol}$$

$$\chi \frac{90^\circ K}{Mol} = -(106 \pm 5).10^{-6} \frac{cm^3}{Mol}$$

liegt Diamagnetismus +) vor.

Das IR-Spektrum ++) zeigt Intensitäten bei 3077 m, 2933 w, 2874 w, 1733 w, 1637 w, 1570 w, 1409 m-s, 1350 w, 1105 m, 1062 m, 989 m-s, sh, 987 s, 875 s, 833 m, 790 ss, 740 ss, 731 ss, sh, 721 s, sh und 663 m/cm. Im langwelligen Bereich des Spektrums treten noch 2 Banden bei 613 s und 345 s/cm auf.

Der Ferrocentest, der unter schonenden Bedingungen in Diäthyl-

---

+) Die Messungen der magnetischen Momente wurden von H.Olf, A.Sepp und H.Mödl, Physikal.Institut der T.H.München durchgeführt.

++) Für die Aufnahme zahlreicher IR-Spektren habe ich Frl. H.Hummel und A. Bühler zu danken. Die Spektren wurden mit einem Perkin Elmer Modell 21 IR-Spektrophotometer mit NaCl-Optik aufgenommen. Für den langwelligen Bereich fand eine CsBr-Optik mit Reststrahlenfilter Verwendung. Für die Aufnahmen wurden die Substanzen unter Luftausschluß in Nujol bez. Hostaflon aufgeschlämmt. Es bedeuten: sw sehr schwache, w schwache, m mittlere, s starke und ss sehr starke Banden.

äther [15] durchgeführt wurde, brachte bei einem Überschuß an $FeCl_2$ eine Ausbeute von 64% der theoretisch möglichen Menge an Ferrocen.

c. Struktur- und Bindungsvorstellungen.

Für die Struktur des $Zn(C_5H_5)_2$ lassen sich drei Möglichkeiten in Betracht ziehen;

1.) Zunächst läge es vor allem nahe, einen dem $Zn(C_6H_5)_2$ ähnlichen Aufbau aus 2 σ-gebundenen organischen Resten anzunehmen. Entsprechend der ap-Hybridisierung des Metalls wäre dann eine gestreckte Molekel zu erwarten. (Abb.3)

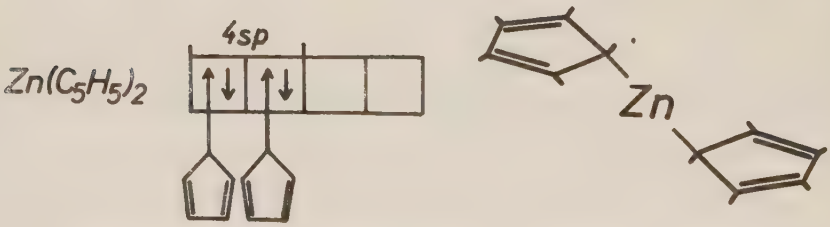


Abb. 3

Der Vergleich der Eigenschaften von $Zn(C_5H_5)_2$ und $Zn(C_6H_5)_2$ [16] macht diese Struktur jedoch sofort recht unwahrscheinlich; $Zn(C_6H_5)_2$ schmilzt bei 170°C, siedet bei 280-285°C und ist

in organischen Medien gut löslich; $Zn(C_5H_5)_2$ ist hingegen unlöslich und besitzt keinen Schmelzpunkt.
Mit Sicherheit ließ sich diese "klassische" metallorganische Struktur dann durch das IR-Spektrum ausschließen, da dieses im Bereich der C-C-Doppelbindung bei ~1500 - 1600/cm keinerlei Absorptionen zeigt.

2.) Da erfahrungsgemäß bei der Komplexbildung von Übergangsmetallen die Ausbildung einer Edelgaskonfiguration angestrebt wird, war ferner ein Aufbau aus einem σ-und einem π-gebundenen Fünfring möglich. Es wäre dann die Elektronenschale des Zinks zur Pseudokryptonkonfiguration aufgefüllt (Abb.4). Eine analoge Struktur findet sich ja auch im zuvor besprochenen Äthylcyclopentadienyl-zink. Sie wurde anfänglich auch für $Be(C_5H_5)_2$ [15] diskutiert, konnte dort aber dann durch NMR-Messung [17] ausgeschlossen werden.

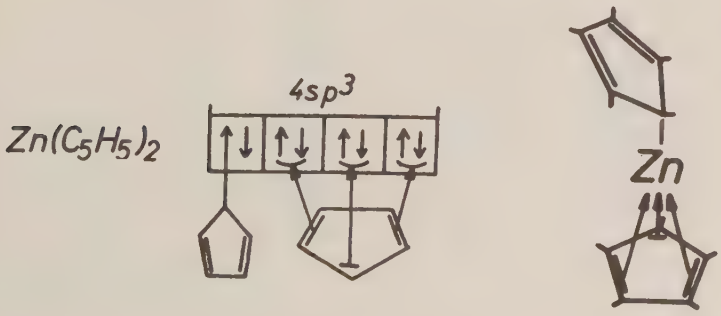


Abb. 4

Beim $Zn(C_5H_5)_2$ ist diese Bindungsform ebenfalls mit Sicherheit auszuschließen, da sie keine Erklärung für die physikalischen Eigenschaften gibt und vor allem mit dem IR-Spektrum nicht in Übereinstimmung zu bringen ist.

3.) Aus der geringen Löslichkeit, dem Fehlen eines Schmelzpunktes und den großen Verlusten bei der Resublimation ist vielmehr ein weitgehend salzartiger Aufbau der Verbindung zu folgern. Es ist auf eine weitgehend heteropolare, aus den beiden symmetrisierten Fünfringen gebildete Doppelkegelstruktur zu schließen (Abb. 5a).
Das IR-Spektrum, das dem des $Mg(C_5H_5)_2$ einerseits und denen von $Sn(C_5H_5)_2$ und $Pb(C_5H_5)_2$ [18] andererseits sehr ähnlich ist, beweist eindeutig das Vorliegen symmetrisierter Ringe. In der folgenden Tabelle sind die charakteristischen Frequenzen (in Wellenzahlen) dieser Verbindungen aufgeführt.

$Mg(C_5H_5)_2$	$Sn(C_5H_5)_2$	$Pb(C_5H_5)_2$	$Zn(C_5H_5)_2$	Zuordnung
3063m	3061w		3077m	CH-Valenz-
2913w		2914m	2933w	CH-Valenz-
1428m	1424m	1418m	1409m-s	C-C-Valenz-
1364w	1363m		1350w	
1108w	1112m	1111m	1105m	CH-Deformations-
1058w	1059w	1057w	1062m	
1004s	1003s	1002s	987s	CH-Deformations-
891w	891m	898w	875s	
	835w	836w	833m	
779ss	790s	756s	790ss	CH-Deformations-
758ss	754ss	744ss	740ss	CH-Deformations-
663m	664m	663m	663m	
				-schwingung der symmetrisierten Cyclopentadienylringe

Die Banden bei 1350, 875 und 663/cm, die bei Komplexen mit rein π-gebundenen Ringen fehlen, sowie die Verschiebung der Intensitäten bei 790 und 740/cm im Vergleich zum Ferrocen, bei dem sie bei 834 bez, 814/cm liegen, in den langwelligeren Bereich, lassen auf eine salzartige Bindung zwischen Ring und Metall schließen.

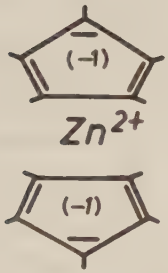


Abb. 5a

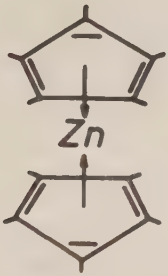


Abb. 5b

Die beiden im fernen IR auftretenden Absorptionen beweisen jedoch, daß die heterogene Beziehung auch noch durch Kovalent koordinative Bindungsanteile im Sinne einer zentrischen δ-Bindung [19] überlagert sein dürften, wie sie durch die Abb. 5b symbolisiert werden sollen.

Eine Knickung des Doppelkegels mit unparallelen Ringen, die auf Grund des Dipolmomentes für die Di-cyclopentadienyle

von Sn [20] und Pb [21] angenommen wird, ist hier wohl auszuschließen, da einerseits die salzartige Struktur und andererseits der kovalente Anteil in Form einer zentrischen σ-Bindung wohl zur Parallelstellung der Ringe führen dürften. Außerdem ist auch aus der geringen Anzahl von Absorptionen im fernen Infrarot auf einen hochsymmetrischen Molekelbau zu schließen.

Vorläufige röntgenographische Strukturuntersuchungen [22] ergaben, daß $Zn(C_5H_5)_2$ weder mit $Fe(C_5H_5)_2$ noch mit dem ebenfalls heteropolar gebauten $Mn(C_5H_5)_2$ [7] isomorph ist.

Ein Derivat des $Zn(C_5H_5)_2$ wurde nach dessen Auffindung in dem farblosen, kristallinen $Zn(C_5H_4CH_3)_2$ [23] auf analoge Weise erhalten.

3. Versuche zur Darstellung eines Di-cyclopentadienyl-cadmiums.

Die Versuche, ein $Cd(C_5H_5)_2$ analog dem $Zn(C_5H_5)_2$ darzustellen, verliefen erfolglos.

Bei der Umsetzung von NaC_5H_5 mit $CdCl_2$ in Diäthyläther trat erst nach längerem Kochen am Rückfluß eine Reaktion ein, die an dem deutlichen "Dünnflüssigerwerden" der zähflüssigen Suspension von NaC_5H_5 gut zu erkennen war. Bei der Sublimation am Hochvakuum konnte jedoch neben einem Metallspiegel nur eine geringe Menge eines farblosen, metallfreien Öls erhalten werden

Ähnlich verlief die Umsetzung mit CdJ_2; auch Tetrahydrofuran

als Reaktionsmedium brachte keinen Erfolg.
Die Versuche, das Organyl durch Extraktion mit Diäthyläther aus dem Rückstand zu isolieren, blieben gleichfalls erfolglos.
Wir versuchten nun, mit dem in Äther gut löslichen KC_5H_5 und $CdCl_2$ eine Umsetzung zu $Cd(C_5H_5)_2$ zu erzwingen; nach 2-tägigem Kochen am Rückfluß und anschließender Hochvakuumsublimation waren unter Dunkelfärbung des Rückstandes jedoch wieder nur geringe Mengen eines metallfreien Öls zu beobachten.

Die Ursache dieser Mißerfolge dürfte zunächst in der geringen Löslichkeit und der geminderten Reaktionsfähigkeit des Cadmiumhalogenids zu suchen sein, die den im Vergleich zu Zn weit langsameren Verlauf einer eventuell eingetretenen Reaktion erklären könnten. Da die Organyle des Cd im Vergleich zu denen des Zn zwar weniger luftempfindlich, jedoch sonst weit labiler sind, wie dies z.B. auch durch ihre Lichtempfindlichkeit zum Ausdruck kommt, ist wohl anzunehmen, daß ein vielleicht bei den Umsetzungen gebildetes, vermutlich heteropolar gebautes Cyclopentadienyl-cadmium-derivat vor Erreichen der Sublimationstemperatur wieder zerfällt. Ein Anzeichen für einen solchen Zerfall ist der bei der Sublimation sich bildende Metallspiegel.

4. Äthyl-cyclopentadienyl-cadmium.

a. Darstellung

Bei dem Versuch, Di-cyclopentadienyl-cadmium aus $Cd(C_2H_5)_2$ durch Verdrängung der weniger aziden Äthylreste durch Cyclo-

pentadien gemäß den nachfolgenden Gleichungen zu gewinnen

$$Cd(C_2H_5)_2 + C_5H_6 \longrightarrow C_2H_5CdC_5H_5 + C_2H_6 \qquad I$$

$$C_2H_5CdC_5H_5 + C_5H_6 \longrightarrow Cd(C_5H_5)_2 + C_2H_6 \qquad II$$

trat zwar eine Reaktion ein, sie blieb jedoch auf der Stufe des Äthyl-cyclopentadienyl-cadmiums (Gleichung I) stehen. Zu seiner Darstellung erhitzt man am besten $Cd(C_2H_5)_2$ in Diäthyläther mit einem Überschuß an monomerem C_5H_6 einige Tage unter Rühren am Rückfluß. Nach ca. 24 Stunden beginnen sich an der Kolbenwand gelbliche Kristalle abzuscheiden. Nach etwa 3 Tagen bricht man die Reaktion ab, die Kristalle werden abfiltriert und mit Äther gewaschen. Dabei zerfallen sie zu einem gelben Pulver. Die weitere Reinigung erfolgt durch Sublimation am Hochvakuum. Zunächst wurde nur 1% der eingesetzten Menge erhalten, doch konnte die Ausbeute später durch Verwendung eines Sublimationsgefäßes mit gekühltem Finger bis auf ca. 50% erhöht werden. Darstellung und Reinigung werden zweckmäßigerweise unter Lichtausschluß durchgeführt.

Die Sekundärreaktion von $C_2H_5CdC_5H_5$ mit C_5H_6 zu $Cd(C_5H_5)_2$ dürfte durch die Unlöslichkeit in Äther verhindert werden.

b. Eigenschaften.

Äthyl-cyclopentadienyl-cadmium ist luftempfindlich und ziemlich instabil; die im Hochvakuum farblosen Kristalle verfärben sich

bereits unter N_2 leicht gelblich. An Licht tritt nach einiger Zeit unter Braunfärbung, bei Lichtausschluß weit langsamer, unter Gelbfärbung Zersetzung ein.

In wässrigen Lösungen ist die Verbindung unbeständig; mit verdünnten Säuren tritt in einer heftigen Reaktion Hydrolyse etwa nach folgender Gleichung ein:

$$C_2H_5CdC_5H_5 + 2\,HX \longrightarrow CdX_2 + C_2H_6 + C_5H_6$$

In unpolaren oder schwach polaren, organischen Lösungsmitteln, z.B. Petroläther, Diäthyläther oder auch Tetrahydrofuran, ist $C_2H_5CdC_5H_5$ praktisch unlöslich. Solvenzien mit stärkerer Donorwirkung, etwa Dimethylformamid, zersetzen den Komplex.
Das Organyl besitzt keinen Schmelzpunkt, in einer verschlossenen Probe unter N_2 trat bei etwa 140°C in einer stürmischen Reaktion Zersetzung ein.
Erwartungsgemäß ist die Verbindung, gemäß molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi \frac{294^\circ K}{Mol} = -\,(111{,}5 \pm 17).10^{-6}\ \frac{cm^3}{Mol}$$

$$\chi \frac{291^\circ K}{Mol} = -\,(105{,}3 \pm 16).10^{-6}\ \frac{cm^3}{Mol}$$

$$\chi \frac{90^\circ K}{Mol} = -\,(97 \pm 15).10^{-6}\ \frac{cm^3}{Mol}$$

diamagnetisch.

Das IR-Spektrum zeigt Intensitäten bei 3077w, 2916m, 2857m, 1595w, 1451w, 1409m-s, 1366m, 1346m, 1221w, 1131m, 1055w, 991m-s, 947w, 920w, 858m, 833w, 773s, 749s, 735m(sh) und 725m(sh)/cm. Im CsBr-Bereich sind Absorptionen bei 610s, 518sw und 459s/cm zu beobachten, die Bande bei 459/cm dürfte wohl der Cd-Äthylschwingung zuzuordnen sein.
Zum qualitativen Nachweis des Cyclopentadienylringes wurde auch hier der Ferrocentest unter schonenden Bedingungen in Diäthyläther durchgeführt, 75% der theoretisch möglichen Menge an Ferrocen liessen sich erhalten.

c. Struktur.

Für Äthyl-cyclopentadienyl-cadmium wäre zunächst wiederum eine Struktur mit 2 σ-gebundenen organischen Resten denkbar, die gemäß einer sp-Hybridisierung des Metalls zu einer gestreckten Molekel führen sollte (Abb. 6).

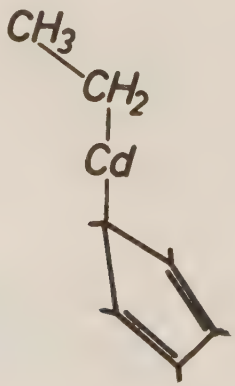


Abb. 6

Durch die geringe Löslichkeit in organischen Medien, die relativ hohe Sublimationstemperatur und durch das Fehlen jeglicher Absorptionen im C-C-Doppelbindungsbereich des IR-Spektrums ist dieser Aufbau jedoch wie früher bei $C_2H_5ZnC_5H_5$ mit Sicherheit auszuschließen.
Das IR-Spektrum mit Banden bei 3077, 1409, 991, 773 und 749/cm zeigt eindeutig, daß ein symmetrisierter Fünfring vorliegt. Die Absorptionen bei 2916 und 2857/cm, die einer $-CH_2-$, die bei 1451/cm, die einer CH_3-Gruppierung und die bei 1366 und 1346/cm, die sowohl dem $-CH_2-$ als auch dem CH_3-Rest zuzuordnen sind, beweisen das Vorliegen der Äthylgruppe im Molekül.
Als Struktur des $C_2H_5CdC_5H_5$ ist daher ein Doppelkegel anzunehmen, bei dem ein Cyclopentadienylring durch die Äthylgruppe ersetzt ist. Aus den Eigenschaften der Verbindung ist auf eine salzartige Bindung zwischen Ring und Metall zu schließen, auch die gegen Ferrocen langwelligere Lage der CH-Deformationsschwingungen bei 773 und 749/cm könnte dahingehend interpretiert werden (Abb. 7a).

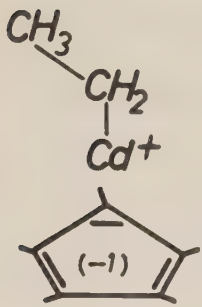


Abb. 7a

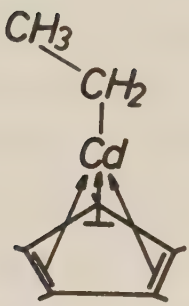


Abb. 7b

Allerdings dürfte diese heterogene Bindung durch kovalente Anteile (Abb. 7b), die, ähnlich der analogen Zinkverbindung, wohl zu einer Edelgaskonfiguration des Metalls führen, überlagert sein. Insgesamt scheint der stärker polare Bindungscharakter Ring-Metall in $C_2H_5CdC_5H_5$ gegenüber $C_2H_5ZnC_5H_5$ als charakteristisch und feststehend.

B. Niob und Tantal

Vom Vanadin, dem ersten Metall der 5. Nebengruppe, gibt es eine ganze Reihe von Cyclopentadienylverbindungen, etwa das Dicyclopentadienyl [24], die Di-cyclopentadienyl-di-halogenide [25] und -monohalogenide [26] oder die Mono-cyclopentadienyl-tri-halogenide [25]. Aber auch Aromatenkomplexe mit den Oxydationszahlen +1 und 0 sind im Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl[24], im Cyclopentadienyl-vanadin-butadien-di-carbonyl [27] und im Di-benzol-vanadin [28] gefunden worden.

Bei den höheren Homologen Niob und Tantal lagen zu Beginn dieser Arbeit dagegen nur gemischte Derivate der Oxydationsstufe +5 vor. So waren die Di-cyclopentadienyl-tri-halogenide [29], die durch Umsetzung der Pentahalogenide mit geringen Überschüssen an C_5H_5MgBr oder NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran erhalten worden waren, und ein durch Substitution eines Halogens durch OH entstandenes $(C_5H_5)_2NbBr_2OH$ [29] bekannt. Unser Interesse galt zunächst vor allem der Darstellung reiner, ungeladener Cyclopentadienylkomplexe von Niob und Tantal mit niedrigerer Oxydationszahl. Schon früher war bei der Reduktion von $(C_5H_5)_2NbBr_3$ im Jones-Reductor [29] eine purpurfarbene Lösung erhalten worden, in der ein reduzierter Komplex vermutet wurde, jedoch konnte das entstandene Produkt nicht isoliert werden.

Seit langem sind ferner von einer Reihe von Metallen der Nebengruppen Cyclopentadienyl-carbonyl-verbindungen bekannt, von denen hier nur das bereits erwähnte Cyclopentadienyl-vanadin-

tetracarbonyl angeführt werden soll. Die kürzlich gelungene Darstellung der Hexa-carbonylo-metallate von Nb(-I) und Ta(-I) [30] regte uns an, das Verhalten von Cyclopentadienyl-komplexen dieser Metalle gegen CO bei hohem Druck zu untersuchen, um vielleicht auf diesem Wege erstmals auch zu Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-verbindungen zu kommen.
1961 war schließlich von Wilkinson ein Di-cyclopentadienyl-tantal-trihydrid [31] beschrieben worden, für das er auf Grund von NMR-Messungen eine unsymmetrische Struktur aus einem von den beiden Fünfringen gebildeten, geknickten Doppelkegel mit seitlich gebundenen Hydridwasserstoffen folgerte. Ein analoger Aufbau war - ebenfalls aus NMR-Messungen - von ihm auch für die aus den Di-cyclopentadienyl-metall-di-hydriden von Mo und W [32] [33] und Säuren zugänglichen Di-cyclopentadienyl-tri-hydrid-kationen gefordert worden. Im eigenen Arbeitskreis war hingegen für diese aus Untersuchungen der Absorptionen im fernen Infrarot [34] auf eine ferrocenähnliche Struktur geschlossen und ein hochsymmetrischer Bau vorgeschlagen worden. Die Untersuchung dieses Strukturproblems, sowie die Darstellung von Cyclopentadienyl-hydrid-komplexen des Niobs erschienen daher von prinzipiellem Interesse.
Nicht zuletzt sollte noch versucht werden, angeregt durch die Verbesserung der Darstellungsmethoden des Di-benzol-chroms [35] und Di-benzol-molybdäns [36], sowie der Synthese des Di-benzol-wolframs [36], auch ein Di-benzol-tantal zugänglich zu machen.

1. Tantal-tetra-cyclopentadienyl

a. Darstellung

Da das Tantal-tetra-cyclopentadienyl sich als besser zugänglich und etwas beständiger erwies als das entsprechende Niobderivat und daher auch eingehender untersucht wurde, sei es zuerst besprochen.

Bei der Umsetzung von Tantalpentachlorid mit dem 5-10-fachen Überschuß an NaC_5H_5 in Diäthyläther beobachteten wir eine olivgrüne bis braune, bei ca. 1-stündigem Rühren bei Raumtemperatur eine rotviolette Färbung der Reaktionsmischung. Der Farbwechsel legte den Schluß bereits nahe, daß eine Reduktion des Ta^{+5} eingetreten war. Es gelang jedoch nicht, die entstandene Verbindung durch Hochvakuumsublimation zu isolieren. Die Extraktion mit Diäthyläther lieferte kleine, pyrophore und nicht ganz reine Kristalle, die in Benzol gut löslich waren. Ein darauf durchgeführter Extraktionsversuch mit Benzol lieferte noch immer kein reines Produkt, da die organischen Verunreinigungen nicht abgetrennt werden konnten. Erst durch Extraktion mit n-Pentan gelang es schließlich, das im Sinne der folgenden Gleichung gebildete

$$TaCl_5 + 5\ NaC_5H_5 \longrightarrow Ta(C_5H_5)_4 + 5\ NaCl + \{(C_5H_5)_x\}$$

Tantal-tetra-cyclopentadienyl in Form dunkler, rotvioletter Kristalle zu isolieren; eine einmalige Wiederholung der

Extraktion lieferte ein völlig analysenreines Produkt.
Die Darstellung der Verbindung gelingt auch in Benzol als Reaktionsmedium; dazu wird $TaCl_5$ in eine Suspension von NaC_5H_5 in Benzol eingetragen. Beim Rühren bei Raumtemperatur beobachtet man ebenfalls zunächst eine braune, dann rotviolette Farbe. Zur Isolierung des Komplexes wird die benzolische Lösung von überschüssigem NaC_5H_5 und NaCl abfiltriert, das Solvens abgezogen und das Rohprodukt durch Extraktion mit n-Pentan gereinigt.

Bei der analogen Umsetzung in Tetrahydrofuran tritt ebenfalls eine rotviolette Färbung der Reaktionsmischung auf. Aus dem Rückstand konnten jedoch nur mit Diäthyläther rote Kristalle extrahiert werden, die nach dem IR-Spektrum eine komplizierte Struktur besitzen. Da sie nach der Analyse auch Sauerstoff enthalten, scheint eine zusätzliche Reaktion mit dem Lösungsmittel, etwa eine Ätherspaltung, eingetreten zu sein.

b. Eigenschaften

Tantal-tetra-cyclopentadienyl ist stark luftempfindlich; in fein verteilter Form ist es pyrophor; größere Kristalle werden anscheinend durch eine Oxydschicht kurze Zeit geschützt. Lösungen zersetzen sich an Luft augenblicklich.
Der Komplex ist im Hochvakuum bis 200°C nicht flüchtig und besitzt unter N_2 im abgeschmolzenen Rohr keinen Schmelzpunkt

bis 360°C.

$Ta(C_5H_5)_4$ ist in Benzol, Toluol oder Tetrahydrofuran gut, in Diäthyläther, Pentan oder Cyclohexan weniger gut mit roter bis rotvioletter Farbe löslich. In Methanol oder halogenhaltigen Kohlenwasserstoffen ist der Komplex unbeständig.

Kristalle reagieren mit Wasser anscheinend nicht, da sie nicht benetzt werden; erst beim Schütteln einer benzolischen Lösung mit Wasser zersetzt sich die Verbindung.

Die magnetische Messung ergab gemäß molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi_{\frac{294^\circ K}{Mol}} = + (1200 \pm 100).10^{-6} \frac{cm^3}{Mol}$$

$$\chi_{\frac{193^\circ K}{Mol}} = + (1710 \pm 90).10^{-6} \frac{cm^3}{Mol}$$

$$\chi_{\frac{90^\circ K}{Mol}} = + (3330 \pm 150).10^{-6} \frac{cm^3}{Mol}$$

Paramagnetismus. Aus dem effektiven magnetischen Moment von $\mu_{eff} = 1{,}73 \pm 0{,}05$ B.M. ist zu schließen, daß im $Ta(C_5H_5)_4$ ein ungepaartes Elektron pro Molekül vorliegt.

Das IR-Spektrum zeigt Intensitäten bei 3077s, 2924w, 2841w, 1770w, 1730sw, 1709sw, 1661 sw, 1600w, 1563m-s, 1511w, 1433m,sh, 1423s, 1379w, 1362w, 1346w, 1295sw, 1120m, 1107w, 1092w, 1076m, 1044sw, 1016m, sh, 1006s, 975s, 919w, 898w, 876m, 842s,sh, 832ss, 819s,sh, 765ss, 725ss und 708ss/cm. Im CsBr-Bereich finden sich noch Absorptionen bei 621s, 581m und 392m/cm.

Die Verbindung ist in Benzol monomer und besitzt im gleichen Lösungsmittel ein Dipolmoment[+)] von $u_{25°C} = 4{,}08 \pm 0{,}28$ Debye.

c. Struktur und Bindungsvorstellungen.

Da neben einem nicht gesicherten und vorerst nicht weiter untersuchten $Th(C_5H_5)_4$ [37)] die Tetra-cyclopentadienyle des Tantal wie des nachher zu besprechenden Niob die ersten Komplexe von Nebengruppenmetallen mit 4 Cyclopentadienylringen waren, besaß ihr Strukturproblem besonderes Interesse. Das IR-Spektrum von $Ta(C_5H_5)_4$ beweist mit Banden bei 3077 (CH-Valenz-), 2924 (CH-Valenz-), 1423 (CC-Valenz-), 1107 (CH-Deformations-), 1016 bez. 1006 (CH-Deformations-), 832 und 819/cm (CH-Deformationsschwingungen π-gebundener Cyclopentadienylringe) eindeutig das Vorliegen zentrisch gebundener Ringe in der Verbindung. Weiter kann man aus der Absorption bei 1563/cm, die charakteristisch für konjugierte C-C-Doppelbindungen ist, der bei 1362/cm und den Intensitäten bei 765 und 725/cm, die CH-Deformationsschwingungen σ-gebundener Ringe zuzuordnen sind, folgern, daß auch über σ-Bindungen an der Methylengruppe gebundene Cyclopentadienylreste im $Ta(C_5H_5)_4$ vorhanden sind. Aus diesem Grund wie vor allem auch wegen des hohen Dipolmoments ist eine hochsymmetrische Struktur aus 4 π-oder 4 σ-gebundenen Liganden auszuschließen. Es verbleiben dann noch folgende Möglichkeiten: Ein Aufbau aus

---

+) Für die Messungen der Dipolmomente habe ich Frl.Dipl.-Chem. H.Speiser und Herrn Dipl.-Chem.H.Lindner zu danken.

3 π- und 1 σ- (Abb.8), aus 2 π- und 2 σ- (Abb.9) oder aus 1 π- und 3 σ-gebundenen Ringen (Abb. 10).

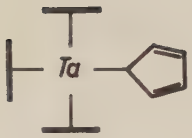


Abb. 8

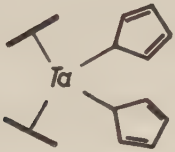


Abb. 9

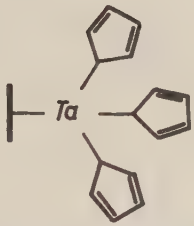


Abb. 10

Zur Klärung des Verhältnisses versuchten wir zuerst, die konjugierten Doppelbindungen der σ-gebundenen Ringe mit Maleinsäureanhydrid in einer Diels-Alder-Reaktion umzusetzen. So wurde zur benzolischen Lösung des Komplexes Maleinsäureanhydrid im Überschuß zugesetzt und die Mischung unter Rühren auf 50-60°C erwärmt. Im Verlauf einiger Stunden fiel unter Entfärbung der Lösung ein dunkler Niederschlag aus; er wurde abfiltriert, mit Benzol gut ausgewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Das IR-Spektrum des dabei erhaltenen roten Pulvers zeigt Intensitäten bei 3097, 2924, 1852, 1778, 1724, 1631, 1546, 1439, 1364, 1333, 1230, 1081, 1026, 1012, 929, 914, 842, 731 und 682/cm.

Die Absorptionen bei 3097, 2924, 1439, 1012 und 842/cm deuten darauf hin, daß π-gebundene Ringe unverändert im Molekül vorliegen. Die starke Bande bei 1778/cm an Stelle einer schwachen bei 1770/cm bei $Ta(C_5H_5)_4$ ist wohl der CO-Gruppe des Maleinsäureanhydrids zuzuschreiben, die bei 1546/cm zeigt, daß noch C-C-Doppelbindungen vorhanden sind. Die Reaktion dürfte also den angenommenen Verlauf gemäß

$$Ta(C_5H_5)_4 + n\ C_4H_2O_3 \longrightarrow Ta(C_5H_5)_{4-n}(C_5H_5.C_4H_2O_3)_n$$

genommen haben und beweist zugleich eindeutig, daß σ-gebundene Ringe im $Ta(C_5H_5)_4$ vorliegen müssen.
Da das erhaltene Addukt in wenig polaren Lösungsmitteln praktisch unlöslich war, in stärker polaren Medien jedoch bereits zersetzt wurde, konnte es nicht weiter gereinigt werden und war für eine quantitative Aussage daher nur wenig geeignet. Immerhin ließen Metall- und Sauerstoffanalyse den Schluß zu, daß es sich um $Ta(C_5H_5)_2(C_9H_7O_3)_2$ handeln konnte, d.h., daß vermutlich je 2 π- und 2 σ-gebundene Fünfringe im $Ta(C_5H_5)_4$ vorlagen.

Zur endgültigen, sicheren Klärung der Strukturfrage versuchten wir nun, die C-C-Doppelbindungen der σ-gebundenen Ringe zu hydrieren. Dazu wurden 30 - 60 mg $Ta(C_5H_5)_4$ in 25 ccm Benzol gelöst, ca 0,5g Pd/Tierkohle als Katalysator zugesetzt und mit geringem Überdruck

hydriert. Die Reaktion dauerte stets mehrere Stunden, in denen sich die rotviolette Lösung allmählich nach gelb verfärbte und die Wasserstoffaufnahme stets den unten abgebildeten charakteristischen Verlauf (Abb.11) nahm.

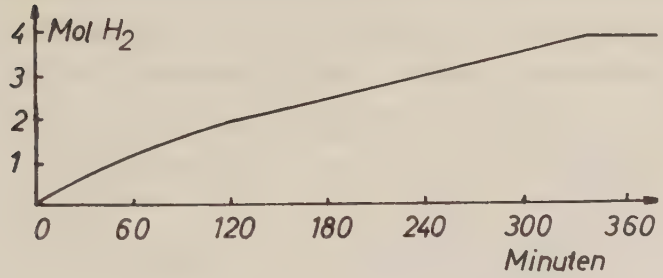


Abb. 11

Nach der Aufnahme der zur Hydrierung von ~4 Doppelbindungen nötigen Menge H_2 trat Stillstand der Adsorption ein; es müßte also wohl folgende Reaktion eingetreten sein:

$$Ta(C_5H_5)_4 + 4\,H_2 \longrightarrow Ta(C_5H_5)_2(C_5H_9)_2.$$

Ein Aufbau des Tantal-tetra-cyclopentadienyls aus je 2 σ-und 2 π-gebundenen Ringen wird dadurch bereits nahegelegt.
Das bei der Hydrierung entstandene Di-cyclopentadienyl-tantal-di-cyclopentyl konnte zunächst nicht in reiner Form isoliert werden, da bei den geringen Einwaagen der größte Teil von der Tierkohle adsorbiert wurde. Versuche mit Pt oder Pd-Schwamm als

Katalysator verliefen negativ; Oxyde wie PtO_2 waren ungeeignet, da das bei ihrer Reduktion entstehende Wasser den Komplex sicher zersetzt hätte. Größere Ansätze dagegen, die längere Reaktionszeiten erforderten, ließen an Genauigkeit sehr zu wünschen übrig.

Erst bei einem Versuch mit einer größeren Einwaage gelang es dann einmal, das Hydrierungsprodukt als gelbe, pulvrige Substanz in geringer Ausbeute zu isolieren. Das IR-Spektrum, den charakteristischen Banden von $Ta(C_5H_5)_4$ gegenübergestellt, bewies, daß die Reaktion in der Tat den angenommenen Verlauf genommen haben mußte.

$Ta(C_5H_5)_4$ +)	$Ta(C_5H_5)_2(C_5H_9)_2$	Zuordnung
3077s	2994w	π-C_5H_5
2924w		
	2857m }	CH_2-Gruppe von $-C_5H_9$
	2743w }	
1563m-s		C-C-Doppelbindung
1423s	1423m	π-C_5H_5
	1370w	
	1353m	CH_2-Gruppe von $-C_5H_9$
	1337w	
	1299w	
	1151m	
1107w	1112w	π-C_5H_5
1076m	1078m	
1044sw	1042m	
1016m,sh	1025m	
1006s	1009m	π-C_5H_5
975s	968m	
	945w	
898w	891w	
876m		
832ss }	831s }	π-C_5H_5
819s,sh }	809s }	
765ss	751m	
725ss	725ss	
708ss	703s	
	674m	
	660m	

+) Die Frequenzen sind in Wellenzahlen angegeben.

ie Intensitäten bei 2994, 1423, 1112, 1025 bez. 1009, 831 und
09/cm zeigen, daß noch π-gebundene Fünfringe vorliegen.
us dem Fehlen jeglicher Absorption im Bereich der C-C-Doppel-
indung bei ∼ 1500 - 1600/cm, aus den Banden bei 2857, 2743
nd 1353/cm, die für $-CH_2-$Gruppen charakteristisch sind und
us der bei 725/cm, die der CH-Deformationsschwingung
-gebundener Reste zugeordnet werden könnte, ist anderer-
eits auf das Vorliegen von Cyclopentylgruppen zu schließen.

ls Struktur nehmen wir angesichts all unserer Befunde daher
ür das $Ta(C_5H_5)_4$ einen den Di-cyclopentadienyl-metall-
ihydriden von Mo und W [33] ähnlichen Bau an mit einem von
en beiden zentrisch gebundenen Fünfringliganden gebildeten,
eknickten Doppelkegel; seitlich an der Öffnung des Neigungs-
nkels dürften die o-gebundenen "Dienringe", etwa auf einer
m Doppelkegel senkrechten Ebene anzunehmen sein. Diese
n Abb. 12 dargestellte Struktur würde auch zwanglos das beträcht-
che Dipolmoment erklären können.

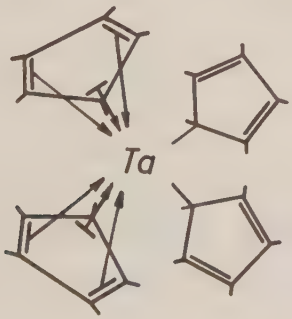


Abb. 12

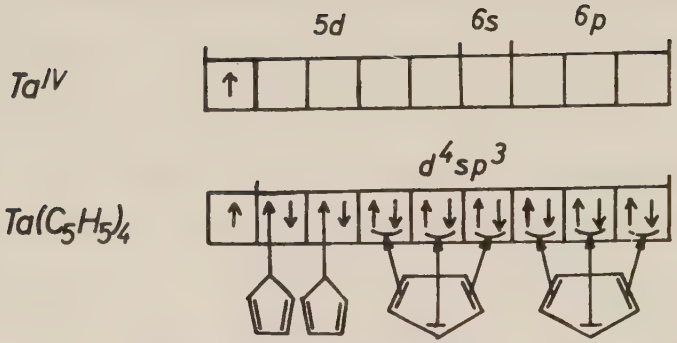


Abb. 13

Ausgehend vom Tantal der Oxydationsstufe +4 mit einem freien Elektron könnten dann die Orbitale des Metalls bei Einbeziehung sämtlicher π-Elektronen der zentrisch gebundenen Ringe bis auf ein Fehlelektron zur Pseudoradonkonfiguration aufgefüllt werden (Abb.13).

2. Niob-tetra-cyclopentadienyl

a. Darstellung

Bei der Umsetzung von $NbCl_5$ mit dem 5 - 10-fachen Überschuß an NaC_5H_5 in Diäthyläther war eine tief blauviolette Verfärbung der Reaktionsmischung zu beobachten; es schien also auch eine Reduktion des Niobs zu einer niedrigeren Oxydations-

zahl als +5 möglich zu sein. Es gelang jedoch auch hier nicht, durch Hochvakuumsublimation bis 200°C einen Niobkomplex zu isolieren; erst durch Extraktion ließ sich das etwa nach

$$NbCl_5 + 5\ NaC_5H_5 \longrightarrow Nb(C_5H_5)_4 + 5\ NaCl + \{(C_5H_5)_x\}$$

entstandene Niob-tetra-cyclopentadienyl isolieren.
Die Extraktion des am Vakuum getrockneten Reaktionsrückstandes mit Diäthyläther oder Benzol führte nicht zu einem reinen Produkt; die mit n-Pentan, in dem sich $Nb(C_5H_5)_4$ nur mäßig löst, erwies sich auch hier als günstig. Die Verbindung schied sich dabei in dunklen, blauvioletten Kristallen an der Wand des Extraktionskolbens ab. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Pentan wurden sie durch eine weitere Extraktion gereinigt.

Bei der Umsetzung in Diäthyläther war zuweilen eine zusätzliche Reaktion zu beobachten, da bei der Extraktion mit tiefblauer Farbe in Benzol lösliche Verbindungen erhalten wurden; nach den Analysen scheint das $Nb(C_5H_5)_4$ in diesem Falle mit einem Niobkomplex mit noch niedrigerer Oxydationszahl verunreinigt zu sein.
Insgesamt eignet sich die Umsetzung von $NbCl_5$ mit NaC_5H_5 in Benzol, die reines $Nb(C_5H_5)_4$ liefert, besser zur Darstellung dieser Verbindung. Zu diesem Zweck wird ein in Benzol suspendierter Überschuß von NaC_5H_5 mit $NbCl_5$ bei Raumtemperatur

gerührt, die tief blauviolette Lösung vom überschüssigen NaC_5H_5 und von NaCl abfiltriert, das Solvens abgezogen und das dabei erhaltene Rohprodukt durch Extraktion mit n-Pentan gereinigt. Führt man die analoge Umsetzung in Tetrahydrofuran durch, so scheint zunächst eine ähnliche Reaktion einzutreten, da sich die Mischung sofort dunkelblau färbt; jedoch schlägt bereits nach kurzer Zeit die Farbe nach rotviolett um. Aus dem Rückstand konnten durch Extraktion mit Diäthyläther rotviolette Kristalle isoliert werden, die nach dem IR-Spektrum eine komplizierte Struktur besitzen; da sie nach der Analyse auch Sauerstoff enthielten, scheint, ebenso wie bei Ta, eine Reaktion mit dem Solvens, etwa eine Ätherspaltung, eingetreten zu sein.

b. Eigenschaften.

Niob-tetra-cyclopentadienyl ist stärker empfindlich als $Ta(C_5H_5)_4$. An Luft verbrennt es in fein verteiltem Zustand sofort, größere Kristalle werden anscheinend kurze Zeit durch eine Oxydschicht geschützt.

Die Verbindung ist im Hochvakuum bis 200°C nicht flüchtig und schmilzt unter N_2 bis 360°C nicht, jedoch scheint sie sich dabei zu zersetzen.

Der Komplex ist in Benzol und Tetrahydrofuran mit blauvioletter Farbe gut, in Diäthyläther, Pentan oder Cyclohexan

mit violetter Farbe weniger gut löslich. In halogenhaltigen organischen Medien ist er mit rotvioletter Farbe löslich, jedoch wird er in kurzer Zeit zersetzt.
In Wasser ist keine Veränderung zu beobachten, vermutlich infolge fehlender Benetzung der Kristalle. Schüttelt man dagegen eine benzolische Lösung mit Wasser, so tritt Zersetzung ein.
Die magnetische Messung ergab gemäß molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi \frac{293^{\circ}K}{Mol} = + (681 \pm 34).10^{-6} \frac{cm^3}{Mol}$$

$$\chi \frac{193^{\circ}K}{Mol} = + (1145 \pm 57).10^{-6} \frac{cm^3}{Mol}$$

$$\chi \frac{90^{\circ}K}{Mol} = + (2810 \pm 140).10^{-6} \frac{cm^3}{Mol}$$

Paramagnetismus. Aus dem effektiven magnetischen Moment von $\mu_{eff} = 1,41 \pm 0,07$ B.M. ist zu schließen, daß ein ungepaartes Elektron im Molekül vorliegen dürfte.
Das IR-Spektrum zeigt Intensitäten bei 3068s, 2916s, 2865w,sh 1736m, 1709w, 1658m, 1613m, 1580m, 1508m, 1502m, 1433s, 1414m,sh, 1399w, sh, 1362s, 1292w, 1235w, 1120w, 1089w,sh, 1075m, 1017s,sh, 1008s, 967m-s, 913w,sh, 890m, 870m, 831ss, 818ss, 747ss und 710ss/cm. Im fernen IR treten Banden bei 619m, 597w, 473w, 459w, 387m, 359ss und 350m/cm auf.

Der Komplex ist in Benzol monomer löslich und besitzt im

gleichen Solvens ein Dipolmoment von $\mu_{25^\circ C}$ = 4,89 ± 0,05 Debye.

c. Struktur- und Bindungsvorstellungen

Die Intensitäten des IR-Spektrums bei 3068 (CH-Valenz-) 2916 (CH-Valenz-), 1433 (C-C-Valenz-), 1120 (CH-Deformations-) 1017 bez. 1008 (CH-Deformations-), 831 und 818/cm (CH-Deformationsschwingungen von π-gebundenen, symmetrisierten, Cyclopentadienylringen), beweisen das Vorliegen zentrisch gebundener Ringe. Die Bandengruppe bei 1508/1502/cm, die C-C-Doppelbindungen zuzuordnen ist, und die für σ-Ringe typischen Absorptionen bei 1362, 967, 747 und 710/cm zeigen, daß auch Fünfringe mit Dien-Charakter im Molekül vorhanden sind. Auch hier erhob sich die Frage, in welchem Verhältnis zueinander π- und σ-gebundene Ringe im Molekül auftreten.

Zur Klärung dieser Frage versuchten wir auch hier, den Komplex in einer Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid umzusetzen. Dazu wurde zu einer benzolischen Lösung von $Nb(C_5H_5)_4$ ein geringer Überschuß an Maleinsäureanhydrid zugesetzt und die Mischung bei 50 - 60°C gerührt.

Im Verlaufe von ca. 2 Stunden fiel ein dunkler Niederschlag aus, der abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet wurde. Das IR-Spektrum des dabei erhaltenen, hellvioletten Pulvers zeigt Intensitäten bei 3106, 2924, 1852, 1738, 1634, 1546, 1437, 1364, 1328, 1232, 1032, 1011, 935, 914, 832, 738 und

686/cm. Die Banden bei 3106, 2924, 1437, 1011 und 832/cm lassen auf das Vorliegen unverändert π-gebundener Ringe schließen; die bei 1783/cm dürfte der CO-Gruppe des Maleinsäureanhydrid-Addukts zuzuschreiben sein. Demnach hat also folgende Reaktion

$$Nb(C_5H_5)_4 + n\ C_4H_2O_3 \longrightarrow Nb\ (C_5H_5)_{4-n}(C_5H_5 \cdot C_4H_2O_3)_n$$

stattgefunden und es waren somit eindeutig σ-gebundene Liganden am Nb nachgewiesen worden. Da auch dieses Addukt in organischen Medien überhaupt nicht oder nur unter Zersetzung löslich war, konnte es nicht gereinigt werden und war für eine quantitative Aussage wertlos.

Inzwischen war jedoch an dem besser zugänglichen und etwas weniger empfindlichen $Ta(C_5H_5)_4$ durch Hydrierversuche bereits der Nachweis gelungen, daß je 2 σ- und 2 π-gebundene Liganden vorliegen. Es konnte dann in einfacher Weise durch röntgenographische Untersuchungen [22] nachgewiesen werden, daß $Ta(C_5H_5)_4$ und $Nb(C_5H_5)_4$ gleiche Struktur besitzen, da ihre Debyogramme praktisch identisch sind.

Somit dürfte auch $Nb(C_5H_5)_4$ aus einem wohl ebenfalls aus sterischen Gründen geknickten Doppelkegel aufgebaut sein, an dessen geöffneter Seite die σ-gebundenen Fünfringe stehen; Abb. 14 soll diese Vorstellung wiedergeben.

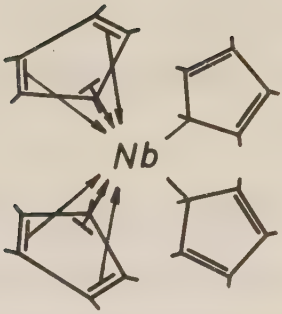


Abb. 14

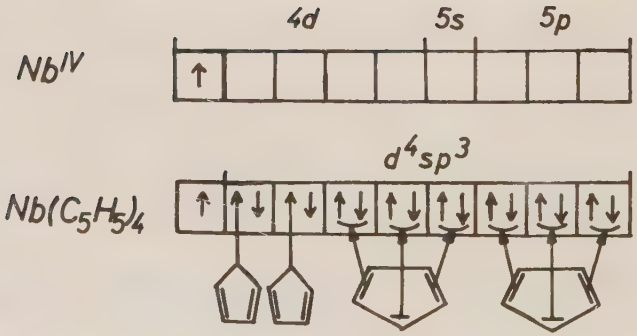


Abb. 15

Es werden dann, bei Einbeziehung aller π-Elektronen der zentrisch gebundenen Ringe, die Orbitale des Metalls bis

auf ein Fehlelektron zur Pseudoxenonkonfiguration auf-
gefüllt, wenn man vom Nb der Oxydationsstufe +4 ausgeht
(Abb. 15).

5. Di-niob-hexa-cyclopentadienyl.

a. Darstellung

Da bei der Umsetzung von $NbCl_5$ mit NaC_5H_5 in Diäthyläther in
einer zuweilen beobachteten Reaktion neben $Nb(C_5H_5)_4$ ein
len Analysen nach weiter reduziertes Produkt entstand,
erschien der Versuch aussichtsreich, mit dem in Diäthyläther
gut löslichen und vermutlich stärker reduzierend wirkenden
KC_5H_5 zu einem Niobderivat geringerer Oxydationszahl zu
kommen.

Bei der Zugabe einer Suspension von $NbCl_5$ in Diäthyläther zu
einer KC_5H_5-Lösung trat sofort eine tiefblaue Färbung der
Reaktionsmischung auf, die beim Rühren langsam nach violett
umschlug. Nach 4-tägiger Reaktionszeit konnte aus dem Rück-
stand mit Pentan keine Verbindung extrahiert werden; jedoch
entstand mit Benzol eine dunkelblaue Lösung, aus der sich beim
Abziehen des Solvens etwa nach

$$2\ NbCl_5 + 10\ KC_5H_5 \longrightarrow Nb_2(C_5H_5)_6 + 10\ KCl + \{(C_5H_5)_x\}$$

gebildetes Di-niob-hexa-cyclopentadienyl in Form schwarz-
blauer, nicht ganz reiner Kristalle abschied.
Die Reinigung des Komplexes bereitete große Schwierigkeiten.

Seine Kristalle sind zwar an Luft kurze Zeit beständig, Lösungen reagieren jedoch augenblicklich mit O_2; dabei verfärben sie sich zunächst über violett nach rot, erst dann beginnen gelbe Flocken auszufallen. Die Oxydation scheint also über definierte Zwischenstufen zu laufen; die primär gebildeten Produkte sind dem $Nb_2(C_5H_5)_6$ in den Eigenschaften sehr ähnlich, so daß eine Abtrennung praktisch nicht mehr möglich ist. So wiesen in Benzol/Pentan umkristallisierte oder umgefällte Proben stets wechselnde, geringe Mengen an Sauerstoff auf. Eine Reinigung durch Chromatographie war ebenfalls nicht möglich, da sofort Zersetzung eintrat.

Die Darstellung von reinem $Nb_2(C_5H_5)_6$ muß daher unter peinlichstem Luftausschluß erfolgen. Der Reaktionsrückstand wird zunächst 10 Stunden mit Pentan extrahiert, um eventuell vorhandenes $Nb(C_5H_5)_4$ und organische Verunreinigungen abzutrennen. Anschließend suspendiert man ihn in ca. 400 ccm Benzol, filtriert die dunkelblaue Lösung vom Festkörper und zieht das Solvens an der Ölpumpe ab. Die dabei anfallenden Kristalle von $Nb_2(C_5H_5)_6$ werden dreimal mit Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

b. Eigenschaften.

Die Verbindung ist luftempfindlich; Kristalle überziehen sich an Luft rasch mit einer rötlichen Schicht, erst nach längerer Zeit tritt völlige Zersetzung ein. In organischen Medien

entsteht eine violette, dann rote, klare Lösung an Luft, zuletzt fällt Nb_2O_5 in gelblichen Flocken aus.
Der Komplex ist im Hochvakuum bis 200°C nicht flüchtig und schmilzt nicht bis 360°C.
$Nb_2(C_5H_5)_6$ ist mit blauer Farbe in Benzol, Toluol oder Tetrahydrofuran gut, in Diäthyläther oder Cyclohexan mäßig, in Pentan fast gar nicht mehr löslich. In Aceton oder Methanol tritt Zersetzung ein; mit Wasser reagieren Kristalle anscheinend nicht. Gemäß der molaren Suszeptibilität von

$$\chi_{\frac{Mol}{T \to \infty}} = -(375 \pm 58).10^{-6} \quad \frac{cm^3}{Mol}$$

ist die Verbindung diamagnetisch.

Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 3077m, 2916w, 1479m, 1437m-s, sh, 1433m-s, 1427m-s,sh, 1379m, 1364m, 1166w, 1120m, 1074m, 1032m-s, 1007m-s, 972m-s, 873m, 828s, 810s, 798s, 749s, 717s,sh, 698s und 675s/cm.

In Benzol liegt der Komplex als $Nb_2(C_5H_5)_6$ vor, wie eine Molgewichtsbestimmung bewies. Im gleichen Medium besitzt er ein Dipolmoment von u = 1,3 ± 0,2 Debye (ohne Berücksichtigung der Atompolarisation).

c. Struktur.

Die Klärung des Molekelbaus von $Nb_2(C_5H_5)_6$ wurde mit Hilfe des IR- und NMR-Spektrums versucht. Zunächst zeigte das IR-Spektrum

mit Intensitäten bei 3077, 2916 (CH-Valenz-), 1433 (C-C-Valenz-) 1120, 1007, 828 und 798/cm (CH-Deformationsschwingungen des symmetrisierten Cyclopentadienylringes), daß zentrisch gebundene Fünfringe im Molekül vorliegen; weiter kann man aus den für σ-gebundene Cyclopentadienylringe charakteristischen Absorptionen bei 1379, 1364, 972, 749 und 698/cm und aus der Bande bei 1479/cm, die wohl der C-C-Doppelbindung zuzuordnen ist, auf σ-gebundene Liganden schließen.

Der nachfolgende Versuch, das Verhältnis π-: σ-gebundener Ringe zu bestimmen, verlief jedoch erfolglos, da das NMR-Spektrum kein eindeutiges Ergebnis brachte; eine Hydrierung der C-C-Doppelbindungen der "Dienringe" erschien wegen der großen Empfindlichkeit wenig aussichtsreich. Es war daher vorerst nicht möglich, die Molekelgestalt des $Nb_2(C_5H_5)_6$ genauer festzulegen.

Auch die Frage der Bindung zwischen den beiden Nb-Atomen erscheint problematisch, da bei der naheliegenden Annahme einer Metall-Metall-Bindung Paramagnetismus zu erwarten wäre; es scheint daher auch denkbar, daß die beiden Metallatome möglicherweise über organische Gruppen miteinander verbunden sind. Eine sichere Klärung der Struktur dürfte nur durch weitere, eingehende Untersuchungen möglich sein.

4. Versuche zur Darstellung von Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-derivaten des Nb und Ta.

Zur Gewinnung gemischter Carbonyl-komplexe wurden zunächst die Tetra-cyclopentadienyle von Nb und Ta mit CO bei hohem Druck umgesetzt. Dabei war zu erwarten, daß Fünfringliganden gegen CO ausgetauscht würden und durch Reduktion oder Disproportionierung stabile Komplexe entstehen könnten.

Die Ausgangsverbindungen wurden in fester Form oder in benzolischer Lösung eingesetzt; einer vermutlich auftretenden Reduktion sollte durch zusätzliches Aufpressen von H_2 bez. durch Zugabe von NaC_5H_5 oder Mg Rechnung getragen werden. Bei den Ansätzen entstanden stets gelbe bis braune Substanzen, die nach der Jod-Pyridin-Probe und dem IR-Spektrum keine Carbonylgruppen enthielten.

Dagegen konnte eine Reaktion von $Nb_2(C_5H_5)_6$ mit CO beobachtet werden. Aus dem bei 70°C/300 at CO entstehenden Produkt wurde mit Benzol oder Aceton eine rotbraune Lösung erhalten, aus der sich nach Abziehen des Solvens und Waschen mit Pentan rotbraune bis violette, im Hochvakuum nicht flüchtige, wenig luftempfindliche Kristalle abschieden. Das IR-Spektrum zeigte einerseits mit Intensitäten bei 3040, 2915, 1412, 1107, 1013, 826 und 804/cm eindeutig, daß π-gebundene Cyclopentadienylringe vorlagen, andererseits mußten die Banden bei 2014, 1949 und 1876/cm mehreren endständigen CO-Gruppen zugeschrieben

werden. Somit lag mit Sicherheit ein Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-komplex vor. Da jedoch bei zahlreichen Versuchen die C-Werte auch bei umkristallisierten Proben stets um etwa 2% schwankten, wurde von einer weiteren Strukturaufklärung bis auf weiteres abgesehen. Beim Umkristallisieren des Reaktionsprodukts in CH_2Cl_2 entstanden braune Kristalle, die ebenfalls Cyclopentadienylreste und CO enthielten. Aus dem Abfallen des C-Wertes um ca. 10% war jedoch zu schließen, daß hier wohl bereits eine Abspaltung von Cyclopentadienylringen eingetreten war. Es ließ sich auch hier kein einheitliches Produkt isolieren.

5. Di-cyclopentadienyl-tantal-tri-hydrid.

a. Darstellung und Eigenschaften.

1961 wurde von Wilkinson ein $(C_5H_5)_2TaH_3$ [38] beschrieben, das durch Reduktion von $(C_5H_5)_2TaCl_3$ mit $NaBH_4$ erhalten worden war. Nach einer späteren Veröffentlichung konnte das Hydrid in einem etwas abgeänderten Darstellungsverfahren durch Umsetzung von $TaCl_5$ mit NaC_5H_5 und $NaBH_4$ in Tetrahydrofuran in einer Ausbeute von 60% erhalten werden [31]. Allerdings war aus ungeklärten Gründen nicht jeder Ansatz von Erfolg.
Zur Darstellung dieser Verbindung setzten wir zu einer Mischung von NaC_5H_5 und $NaBH_4$ in Tetrahydrofuran langsam eine unter Kühlung hergestellte Suspension von $TaCl_5$ in Tetrahydrofuran zu.

Es trat sofort unter Erwärmung und Braunfärbung eine Reaktion ein. Nachdem die Mischung 3-4 Stunden unter Rühren am Rückfluß gekocht worden war, wurde das Solvens abgezogen und der Rückstand der Hochvakuumsublimation unterworfen. Dabei erhielten wir bei 100-120°C farblose, durch etwas Öl verunreinigte Kristalle. Nach Waschen mit Pentan und Resublimation bei der gleichen Temperatur lag reines Di-cyclopentadienyltantal-tri-hydrid vor.

Die beschriebenen Eigenschaften der Verbindung konnten durch unsere Untersuchungen bestätigt werden. Der Komplex ist kristallin, luftempfindlich und bis auf einen leichten Grünstich farblos; er löst sich in Benzol gut, in Cyclohexan oder Pentan mäßig. Lösungen zersetzen sich an Luft sehr rasch. Das IR-Spektrum zeigte in guter Übereinstimmung mit den von Wilkinson angegebenen Daten Intensitäten bei 3077m, 2924w, 2874w, 1756sh, 1730s, 1429s, 1370w, 1359m, 1263m, 1156w, 1114m, 1067m, 1014s, 1008sh, 1003s, 918w, 904s, 870s, 847s, 828s und 794s/cm.

Dabei zeigen die Banden bei 3077, 2924, 1429, 1114, 1014/1008, 847, 828 bez. 794/cm eindeutig, daß zentrisch gebundene Fünfringe vorliegen; die Absorption bei 1730/cm ist der Metall-Wasserstoffschwingung zuzuordnen.

b. Strukturfrage von Di-cyclopentadienyl-metall-tri-hydrid-komplexen.

Cyclopentadienyl-metall-hydrid-komplexe sind bereits seit

einigen Jahren bekannt; der erste Vertreter dieser Gruppe war das 1958 beschriebene Di-cyclopentadienyl-rhenium-hydrid [39], das basischen Charakter besitzt und mit Säuren nach

$$(C_5H_5)_2ReH + H^+ \rightleftharpoons \left[(C_5H_5)_2ReH_2\right]^+$$

reversibel ein Di-hydrid-kation zu bilden vermag. Als Struktur für $(C_5H_5)_2$ ReH ergab sich aus dem Dipolmoment von μ = 1,17 Debye in Benzol und aus dem NMR-Spektrum, daß wohl ein geknickter Doppelkegel mit unsymmetrisch, seitlich gebundenem H vorliegen dürfte (Abb. 16).

Später gelang es unabhängig voneinander Green, Street und Wilkinson [32] sowie Fischer und Hristidu [33], die Di-cyclopentadienyl-di-hydride von Mo und W darzustellen. Letztere schlossen aus den in Benzol ermittelten Dipolmomenten von μ = 1,76 Debye für $(C_5H_5)_2MoH_2$ und von μ = 2,00 Debye für $(C_5H_5)_2WH_2$ auf einen ähnlichen, unsymmetrischen Bau, der durch Abbildung 17 veranschaulicht werden soll.

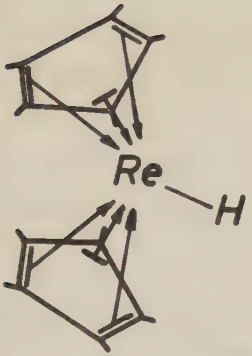


Abb. 16

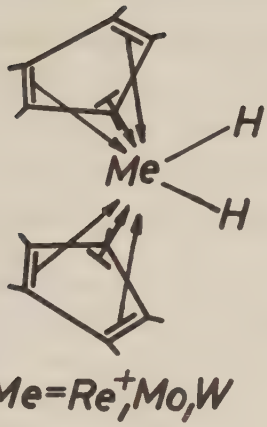


Abb. 17

Auch diese Hydride weisen basischen Charakter auf und können in einer reversiblen Reaktion mit einem Proton nach

$$(C_5H_5)_2MeH_2 + H^+ \rightleftharpoons \left[(C_5H_5)_2MeH_3\right]^+ \quad Me=Mo,W$$

Tri-hydridkationen bilden, für die von verschiedener Seite zwei stark voneinander abweichende Strukturvorschläge gemacht wurden.

Einerseits war versucht worden, den Molekelbau durch Messung des IR-Spektrums im langwelligen Bereich bis 250/cm zu klären [34]. Danach sollen von 9 Ring-Metall-Ring-Schwingungen bei ferrocenartig gebauten Di-cyclopentadienylen im Bereich von 500-250/cm 2 IR-aktive Banden erscheinen. Bei Schräg-

stellung der Ringe können je nach Lage der Liganden zueinander 9 bez. 7 Grundschwingungen auftreten, von denen jedoch in dem angegebenen Bereich mit Sicherheit nur 3, vielleicht auch 4 oder 5 beobachtbar sein sollten.

Bei den Spektren der Di-hydride und Tri-hydrid-kationen von Mo und W konnten folgende Absorptionen +) beobachtet werden.

$(C_5H_5)_2MoH_2$	$\left[(C_5H_5)_2MoH_3\right]Cl$	$(C_5H_5)_2WH_2$	$\left[(C_5H_5)_2WH_3\right]Cl$
635 w		662 w	
606 sw	606 w	614 w	611 w
595 m	599 w	599 m	600 w
		566 sw	
454 m			
414 s			
		398 mbr	382 mbr
368 w	375 mbr		
			348 m
	339 mbr	337 mbr	
330 s		312 mbr	

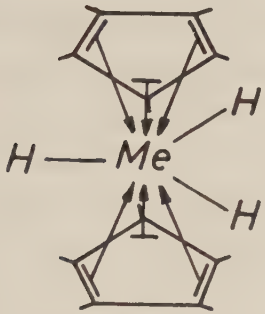
br = breite Bandenform.

Die Di-cyclopentadienyl-di-hydride von Mo und W zeigten also erwartungsgemäß mehr als 2 Banden im langwelligen Bereich, die Normalschwingungen zuzuordnen sind, die Tri-hydrid-kationen dieser Metalle dagegen nur 2. Daraus war für letztere zu schließen, daß eine hochsymmetrische Struktur mit linearer Ring-Metall-Ring-Achse vorliegen mußte. Folgerichtig wurde für diese Kationen ein Bau aus einem ferrocenartigen Doppelkegel vorgeschlagen, bei dem in einer dazu

---

+) in Wellenzahlen angegeben.

senkrechten Ebene die Wasserstoffatome im Winkel von 120° gegeneinander am Metall gebunden sein sollten (Abb. 18).



$Me = Ta, Mo^{+}, W^{+}$

(Abb. 18)

Von anderer Seite wurde dagegen für $(C_5H_5)_2TaH_3$ und für die Tri-hydrid-kationen von Mo und W auf Grund von Kernresonanz-Messungen eine unsymmetrische Struktur [31] gefolgert. Die NMR-Spektren zeigten neben einem Signal der relativen Intensität 10 in dem für an zentrische Cyclopentadienylringe gebundene Protonen charakteristischen Bereich 2 weitere Signale, die eindeutig direkt am Metall gebundenen Protonen zuzuschreiben waren. Beim $(C_5H_5)_2TaH_3$ (in Benzol) lagen sie bei τ = 11,63 (B) und τ = 13,02 (A_2), bei $\left[(C_5H_5)_2WH_3\right]^+$ (in HCl) bei τ = 16,08 (B) und τ = 16,44 (A_2) und zwar mit den

relativen Intensitäten 1 (B) und 2 (A_2).
Die Tatsache, daß bei $\left[(C_5H_5)_2MoH_3\right]^+$ (in Trifluoressigsäure) nur eine Linie der relativen Intensität 3 auftrat, wurde auf einen Protonenaustausch mit dem Lösungsmittel zurückgeführt, der bei $\left[(C_5H_5)_2WH_3\right]^+$ in der Tat nachgewiesen werden konnte; bei einer in D_2O/DCl vermessenen Probe dieser Verbindung zeigte sich bei hohen Feldern kein Signal, es muß also in wenigen Minuten eine Deuterierung stattgefunden haben.
Aus diesen Messungen ergibt sich, daß die Hydridwasserstoffe in einer A_2B-Gruppierung verschiedenartig gebunden sind.
Die Autoren folgerten daher, daß keine hochsymmetrische Molekel vorliegen kann und nahmen einen Aufbau aus einem geknickten Doppelkegel mit seitlich stehenden Wasserstoffatomen (Abb.19) an.

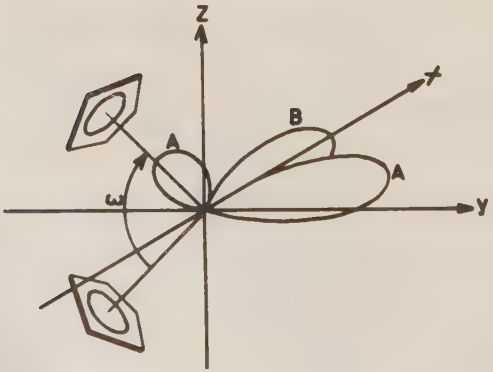


Abb. 19

Zur Klärung der Struktur und zur Entscheidung zwischen diesen beiden Vorschlägen wurde von uns nun das Dipolmoment des $(C_5H_5)_2TaH_3$ untersucht. Die Verbindung zeigte in Benzol ein Moment von $\mu_{25}° = 2{,}91 \pm 0{,}05$ Debye und in Cyclohexan ein solches von $\mu_{25}° = 2{,}78 \pm 0{,}1$ Debye. Beide Werte schließen sich den Dipolmomenten der bisher (in Benzol) vermessenen, ungeladenen Di-cyclopentadienyl-metall-hydrid-komplexe gut an:

$(C_5H_5)_2ReH$	μ = 1,17 Debye (in Benzol)
$(C_5H_5)_2MoH_2$	μ = 1,76 Debye (in Benzol)
$(C_5H_5)_2WH_2$	μ = 2,00 Debye (in Benzol)
$(C_5H_5)_2TaH_3$	μ = 2,91 Debye (in Benzol)

Das hohe Dipolmoment von $(C_5H_5)_2TaH_3$ läßt sich nach allem nur durch einen geknickten Doppelkegel mit zueinander gewinkelten Fünfringen befriedigend erklären, so daß die in Abb. 19 wiedergegebene Struktur vorliegen dürfte. Ein ähnlicher Bau könnte auch bei den Di-cyclopentadienyl-trihydrid-kationen von Mo und W in Lösung gegeben sein. Nach den überraschenden Erfahrungen bei $Be(C_5H_5)_2$ [15], das ein Dipolmoment von μ = 2,46 Debye in Benzol bez. von μ = 2,24 Debye in Cyclohexan aufweist, im festen Zustand hingegen eine ferrocenähnliche dipollose Molekelstruktur [22] besitzt, ist es nicht ausgeschlossen, daß auch die Tri-hydrid-verbindungen von Ta, Mo und W in kristalliner Form einen hochsymmetrischen, den

Befunden der IR-Untersuchungen entsprechenden Bau besitzen könnten. Eine endgültige Entscheidung dürfte wohl nur durch Röntgenstrukturanalyse möglich sein.

6. Di-cyclopentadienyl-niob-boranat

a. Darstellung

Nachdem $(C_5H_5)_2TaH_3$ als erstes Trihydrid bekannt geworden war, versuchten wir auf analoge Weise auch zu einem $(C_5H_5)_2NbH_3$ zu kommen. Wir erhielten dabei jedoch unerwarteterweise bisher unbekanntes Di-cyclopentadienyl-niob-boranat. Zu seiner Darstellung wird am besten zu einer Mischung aus NaC_5H_5 und $NaBH_4$ in Tetrahydrofuran eine unter Kühlung hergestellte Lösung von $NbCl_5$ langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung färbt sich unter Erwärmung zunächst tiefblau, dann braun. Nach 3-4 stündigem Rückflußkochen wird das Solvens abgezogen, der Rückstand an der Ölpumpe getrocknet und der Hochvakuumsublimation unterworfen. Zwischen 90 und 110°C sublimieren grüne Kristalle, die noch durch Öl verunreinigt sind. Durch dreimaliges Waschen mit Pentan und Trocknen am Hochvakuum erhält man dann analysenreines $(C_5H_5)_2NbBH_4$.

b. Eigenschaften

Die Verbindung ist im Hochvakuum bei etwa 100°C unter Verlusten sublimierbar; sie besitzt keinen Schmelzpunkt, eine unter N_2 abgeschmolzene Probe begann sich bei 100°C unter

Dunkelfärbung zu zersetzen.
$(C_5H_5)_2NbBH_4$ ist in Benzol, Cyclohexan, Pentan, Diäthyläther oder Tetrahydrofuran löslich. In Aceton oder Methylenchlorid ist es unbeständig. Mit Wasser ist keine Reaktion zu beobachten.

Die Verbindung ist diamagnetisch und in Benzol monomer löslich. Das IR-Spektrum zeigt Intensitäten bei 3106w, 2924w, 2857w,sh, 2445m,sh, 2398s, 2364m,sh, 2331w, 1733m, 1616s, 1383s,1155ss, 1106s, 1058m, 1009s, 990s, 899m, 870s, 857sh, 829s und 778s/cm.

Im CsBr-Bereich zeigen sich Banden bei 607w, 558w, 485m, 419w, 378m, 360m und 352m/cm.

c. Struktur.

Das IR-Spektrum des $(C_5H_5)_2NbBH_4$, das mit dem des bereits bekannten $(C_5H_5)_2TiBH_4$[40] gut übereinstimmt, beweist durch die Intensitäten bei 3106, 2924 (CH-Valenz-), 1106, 1009, 829 und 778/cm (CH-Deformationsschwingungen des symmetrisierten Cyclopentadienylrings), daß zentrisch π-gebundene Fünfringe vorliegen. Weiter kann man aus der Bandengruppe bei 2445 / 2331 / cm, die B-H-Valenzschwingungen zuzuordnen ist, und der BH_2-Deformationsschwingung bei 1155/cm auf eine BH_4-Gruppe schließen; die Absorption bei 1616/cm ist wohl auf eine Nb-H-Schwingung zurückzuführen.
Als Struktur ist daher ein aus den beiden Fünfringen gebildeter, geknickter Doppelkegel anzunehmen, an dessen geöff-

neter Seite der Boranatrest über Wasserstoff-Brückenbindungen gebunden ist (Abb.20). Legt man dem Komplex Nb der Oxydationsstufe +3 zugrunde, so werden die freien Orbitale des Metalls durch Einbeziehung sämtlicher Ring-π-Elektronen und der beiden

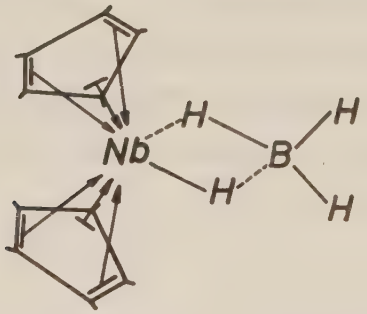


Abb. 20

Brückenwasserstoffe in Anspruch genommen. Die Verbindung weist in der Tat Diamagnetismus auf. Ein ionogener Aufbau aus $(C_5H_5)_2Nb^+$ und BH_4^- ist mit Sicherheit auszuschließen, da in diesem Fall Paramagnetismus auftreten müßte.
Die Tatsache, daß kein $(C_5H_5)_2NbH_3$ erhalten wurde, sondern das Metall bis zur Oxydationsstufe +3 reduziert worden ist, läßt sich durch die im Vergleich zu Ta weit leichtere Reduzierbarkeit des Nb zwanglos erklären. Die Ausbildung des Boranats dürfte wohl auf das Bestreben des Zentralmetalls, die freien Elektronenschalen möglichst weitgehend aufzufüllen, zurückzuführen sein.

7. Versuche zur Darstellung von Di-benzol-tantal

Durch einen großen Überschuß an $AlCl_3$ konnten die Ausbeuten bei der Synthese des Di-benzol-chroms im System $CrCl_3/AlCl_3/Al/C_6H_6$ bis auf 98% erhöht werden [35]. Durch Zusatz kleiner Mengen Mesitylen als Katalysator war es zusätzlich gelungen, die Reaktionstemperatur soweit zu senken, daß die Umsetzung bereits beim Kochen am Rückfluß erfolgte.
Bei der Darstellung des Di-benzol-wolframs [36] war eine Reduktion des primär entstehenden $\left[(C_6H_6)_2W\right]^+$ etwa mit Dithionit nicht mehr möglich, jedoch gelang es durch vorsichtige alkalische Disproportionierung zum ungeladenen Komplex zu kommen.

Auf Grund dieser Erfahrungen versuchten wir ein $Ta(C_6H_6)_2$ zugänglich zu machen. Dazu wurde $TaCl_5$, Al, $AlCl_3$ im Überschuß und Benzol mit etwas Mesitylen 48 Stunden am Rückfluß gekocht, das Benzol verworfen, der Rückstand im Vakuum getrocknet und portionsweise in eine auf ca.-50°C abgekühlte Lösung von KOH und $Na_2S_2O_4$ unter starkem Rühren eingetragen. Die Hydrolyse erfolgte schonend beim langsamen Erwärmen. Es gelang jedoch nicht, durch nachfolgendes Extrahieren mit Benzol einen Aromatenkomplex des Ta zu isolieren. Da sich Mesitylenderivate weit leichter bilden, setzten wir in einem weiteren Ansatz reines Mesitylen um, jedoch blieb auch dieser erfolglos. Eine Umsetzung im Bombenrohr bei 140°C brachte keine besseren Ergebnisse. Diese Mißerfolge scheinen auf der

geringen Reduktionsbereitschaft des Ta zu beruhen; ähnliche Verhältnisse sind auch bei Carbonylderivaten anzutreffen, da ein Carbonyl des Ta^0 bis jetzt unbekannt ist; allerdings ist vor kurzem die Darstellung des $[Ta(CO)_6]^{--}$ [30] gelungen.

C. Thorium

Von den Metallen der 3. Nebengruppe und den seltenen Erden sind zahlreiche Tri-cyclopentadienyl-verbindungen [41] mit ionogenem Aufbau beschrieben worden. Auch die am besten zugänglichen Actinidenelemente, Uran und Thorium, wurden schon frühzeitig auf ihr Verhalten gegenüber Alkalicyclopentadienyl untersucht. 1956 war ein $U(C_5H_5)_3Cl$ [37] beschrieben worden, ebenso ein nicht gesichertes rotes, sublimierbares $U(C_5H_5)_3$. Inzwischen ist es nun gelungen, eine ganze Reihe weiterer Cyclopentadienyl-komplexe von Uran, nämlich $U(C_5H_5)_4$ [42], $U(C_5H_5)_3$, $U(C_5H_5)_3OC_2H_5$ und $U(C_5H_5)_3BH_4$, zugänglich zu machen [43]. Auch beim Thorium war bereits früher über ein allerdings nicht gesichertes und wegen der Empfindlichkeit nicht weiter untersuchtes $Th(C_5H_5)_4$ [37] berichtet worden. So sollte hier versucht werden, auch vom Thorium gesichert Cyclopentadienylkomplexe zu synthetisieren.

Thorium-tetra-cyclopentadienyl.

a. Darstellung

Da bei dem bereits früher beschriebenen Versuch [37] $ThCl_4$ mit NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran umgesetzt worden war, versuchten wir zunächst durch eine ähnliche Reaktion zu einem Cyclopentadienyl-komplex des Thoriums zu kommen. Dazu wurde $ThCl_4$ mit einem großen Überschuß an NaC_5H_5 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Lösungsmittel abgezogen und der

Rückstand der Hochvakuumsublimation unterworfen. Die bei 250-290°C erhaltenen, farblosen Kristalle konnten durch Resublimation bei 140-160°C unter großen Verlusten und Waschen mit Pentan gereinigt werden.
Das IR-Spektrum bewies durch Intensitäten bei 3086, 2976, 1439, 1010, 797 und 776/cm, daß zentrisch gebundene Ringe vorlagen; die Analyse zeigte jedoch, daß es sich nicht um ein $Th(C_5H_5)_4$ handeln konnte, da die C-Werte zu tief lagen. Aus den Banden bei 2932, 2874 und 1377/1306/cm, die $-CH_2-$ Gruppen zuzuordnen sind, und bei 1126/1104/cm, die einer Äthergruppe zuzuschreiben sind, war zu schließen, daß das Molekül Tetrahydrofuran enthielt; es schien also eine zusätzliche Reaktion mit dem Solvens eingetreten zu sein.
Aus einer informierenden Metallanalyse und aus der CH-Bestimmung ist zu vermuten, daß es sich um ein $Th(C_5H_5)_3.1$ THF handeln könnte.
Umsetzungen von $ThCl_4$ mit NaC_5H_5 in Benzol oder Diäthyläther führten zu keinem Erfolg; die Ursache dürfte wohl in der geringen Löslichkeit der Reaktionspartner in diesen Solvenzien zu suchen sein.
Um nun die Umsetzung

$$ThCl_4 + 4\ NaC_5H_5 \longrightarrow Th(C_5H_5)_4 + 4\ NaCl$$

in Benzol zu erzwingen, wurde die Reaktionsmischung 2 Tage im Autoklaven auf 170-180°C erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels entstanden bei der Hochvakuumsublimation bei

250-290°C geringe Mengen einer farblosen, kristallinen Substanz, die durch Resublimation bei 170-190°C gereinigt werden konnte und später durch ihr IR-Spektrum als $Th(C_5H_5)_4$ identifiziert wurde.
Nun versuchten wir $ThCl_4$ in Diäthyläther mit dem darin gut löslichen KC_5H_5 gemäß

$$ThCl_4 + 4\ KC_5H_5 \longrightarrow Th(C_5H_5)_4 + 4\ KCl$$

umzusetzen und hofften, die beim Tetrahydrofuran eintretende Ätheratbildung in diesem Medium zu vermeiden.
Nach 2-tägigem Rühren wurde das Solvens abgezogen und der Rückstand der Hochvakuumsublimation unterworfen. Bei 250-290°C ging eine farblose, kristalline Verbindung in guter Ausbeute über, die durch Waschen mit n-Pentan von öligen Beimengungen befreit wurde. Die Resublimation bei 170-190°C und abermaliges Waschen mit Pentan ergab analysenreines $Th(C_5H_5)_4$ in geringen Ausbeuten.

b. Eigenschaften

Thorium-tetra-cyclopentadienyl stellt eine farblose, kristalline Verbindung dar, die nur wenig luftempfindlich ist und kurze Zeit an Luft gehandhabt werden kann.
Die Verbindung ist im Hochvakuum bei 170-190°C flüchtig. Unter N_2 im abgeschlossenen Rohr ist bei raschem Erhitzen bis 360°C keine Änderung zu beobachten; bei längerem Erwärmen auf 170°C

tritt jedoch Zersetzung ein.

Der Komplex ist in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwa in Pentan, Benzol, Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton oder Tetrachlorkohlenstoff, schwer oder gar nicht löslich.

In Methylenchlorid, Chloroform oder Bromoform ist er dagegen löslich. In Wasser, verd. Säuren und Basen tritt unter Abspaltung von C_5H_6 Zersetzung ein.

Die magnetische Messung ergab gemäß molaren Suszeptibilitäten vor

$$\chi \frac{295^{\circ}K}{Mol} = -(133 \pm 25).10^{-6} \quad \frac{cm^3}{Mol}$$

$$\chi \frac{90^{\circ}K}{Mol} = -(128 \pm 25).10^{-6} \quad \frac{cm^3}{Mol}$$

Diamagnetismus.

Das IR-Spektrum zeigt Intensitäten bei 3068w, 2916m, 2874m, 1802w, 1707w,sh, 1678m, 1572m, 1441ms, 1066ms, 1025ms,sh, 1008s, 911ms, 810ss, 805ss, 788ss und 778 ss/cm. Ferner treten im CsBr-Bereich des Spektrums 2 Absorptionen bei 603m und 393s/cm auf.

Die Verbindung liegt in $CHBr_3$ monomer vor.

Das NMR-Spektrum das von einer gesättigten $CDCl_3$-Lösung aufgenommen wurde, zeigt ein einziges scharfes Signal bei τ=3,6.

c. Struktur und Bindungsvorstellungen.

Das IR-Spektrum, das dem des $U(C_5H_5)_4$ [42] weitgehendst ähnlich

ist, beweist eindeutig das Vorliegen symmetrisierter Cyclopentadienylringe im Molekül; gleichzeitig sind o-gebundene Fünfringe mit Sicherheit auszuschließen:

$U(C_5H_5)_4$	$Th(C_5H_5)_4$	Zuordnung	$U(C_5H_5)_4$	$Th(C_5H_5)_4$	Zuordnung
3077	3068	CH-Valenz-	1211		
2924	2916	CH-Valenz-	1166		
	2874		1070	1066	
1815	1802		1027	1025	
	1707		1010	1008	CH-Deform.
1681	1678		917	911	
1585	1572		809	810	
1479				805	
1449	1441	CC-Valenz-	789	788	CH-Deform.
1366		schwingung von C_5H_5	782	778	schwingung von C_5H_5

Die Frequenzen sind in Wellenzahlen angegeben. Damit steht das NMR-Spektrum in Übereinklang, das beweist, daß im $TH(C_5H_5)_4$ alle Protonen gleichartig gebunden sind. Für $Th(C_5H_5)_4$ ist daher eine dem $U(C_5H_5)_4$ ähnliche, hochsymmetrische Struktur anzunehmen. Den genannten Befunden und den sterischen Verhältnissen dürfte ein tetraedrischer Aufbau der Molekel (Abb. 21a), wie er auch für kristallines $ThCl_4$ [44] in verzerrter Form gefunden worden ist, am besten gerecht werden.

Aus den Eigenschaften der Verbindung ist auf einen weitgehend ionogenen Bau der Molekel zu schließen; jedoch dürften die salzartigen Bindungen durch kovalente Anteile einer zentrischen δ-Bindung (Abb.21b) überlagert sein.

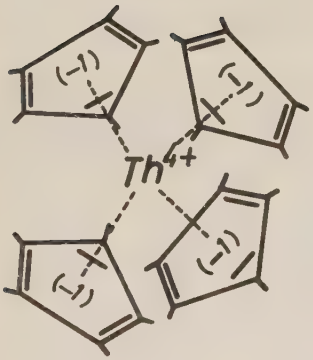


Abb. 21a

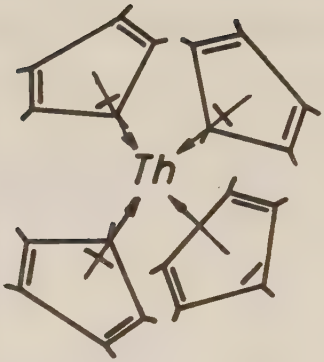


Abb. 21b

Die im fernen IR beobachteten Absorptionen sind jedoch nicht auf Ring-Metallschwingungen zurückzuführen, da diese wegen des hohen Atomgewichts von Thorium im Bereich wesentlich kleinerer Wellenzahlen zu erwarten sind.

D. Rhenium

Bei der Umsetzung von $ReCl_5$ mit NaC_5H_5 wird bei der Hochvakuumsublimation das Hydrid $(C_5H_5)_2ReH$ [39] erhalten; reine Cyclopentadienyl-komplexe konnten auf diesem Wege nicht isoliert werden. Da das Hydrid vermutlich erst durch Pyrolyse oder durch eine ähnliche Reaktion entstehen dürfte, erschien es aussichtsreich, durch schonende extraktive Aufarbeitung zu reinen Cyclopentadienylverbindungen zu kommen.

Zu diesem Zwecke wurde $ReCl_5$ mit NaC_5H_5 in Benzol und Diäthyläther umgesetzt. Die Reaktionsmischungen färbten sich braun bis violett, die Intensität der Färbung nahm jedoch nur sehr langsam zu. Nach ca. 2-tägigem Rühren konnten nach dem Abziehen des Lösungsmittels durch mehrtägige Extraktion mit Pentan geringe Mengen brauner Kristalle gefaßt werden. Die IR-Spektren ließen auf das Vorliegen von zentrisch π- und σ-gebundenen Ringen schließen; gleichzeitig zeigte das Fehlen der Metall-Wasserstoffschwingung, daß sich kein Hydrid gebildet hatte. Da die Ausbeuten sehr klein waren und die CH-Analysen stark schwankten, war über ihre Struktur vorerst keine Aussage möglich.

Bei den Umsetzungen von $ReCl_5$ und KC_5H_5 in Diäthyläther wurde bei 1-tägiger Extraktion mit Pentan nur gelbes Öl erhalten. Aus dem Rückstand konnten jedoch mit Benzol

wiederum bräunliche Kristalle extrahiert werden, deren CH-Analyse diesmal darauf schließen ließ, daß es sich um ein $Re(C_5H_5)_4$ handelte. Das IR-Spektrum zeigte mit Banden bei 3066, 1418 bez. 1395, 1089, 1005, 826 und 786/cm, daß zentrisch gebundene Fünfringe vorlagen. Gleichzeitig war entsprechend der Bande bei 1621/cm auch auf σ-gebundene Ringe zu schließen. Die Sicherung der Verbindung bedarf allerdings weiterer Untersuchungen.

III. Experimenteller Teil

A. Arbeitsmethodik

Die verwendeten wasserfreien Chloride von Zn, Cd [45], Nb [46], Ta [46], Th [47] und Re [48] wurden aus den Elementen dargestellt. Dazu erhitzt man die granulierten (Zn,Cd) bez. pulverförmigen Metalle (Nb, Ta, Th) in einem Quarzrohr, an das ein Schlenkrohr angeschlossen ist, im trockenen Chlorstrom; die entstehenden Halogenide sublimieren dann im Cl_2-Strom ab. Nach Beendigung der Reaktion wird Cl_2 durch N_2 verdrängt; die Halogenide werden in das Schlenkrohr gebracht und durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen mit N_2 von den letzten Spuren an Cl_2 befreit.

Alle Umsetzungen mußten unter peinlichem Luftausschluß in absoluten, N_2-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt werden. Daher wurden die vorgetrockneten Solvenzien einige Stunden über CaH_2 (n-Pentan, Diäthyläther, Tetrahydrofuran) oder einer Legierung von Na/K (Benzol), am Rückfluß gekocht, im N_2-Strom abdestilliert und unter N_2 aufbewahrt.

Für die meisten Umsetzungen konnte die in Abb. 21 dargestellte Apparatur benutzt werden. Zunächst wird der Dreihalskolben mit Rückflußkühler, N_2-Ansatz und Tropftrichter versehen und durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen mit N_2 luftfrei gemacht. Dann wird der Kolben durch den

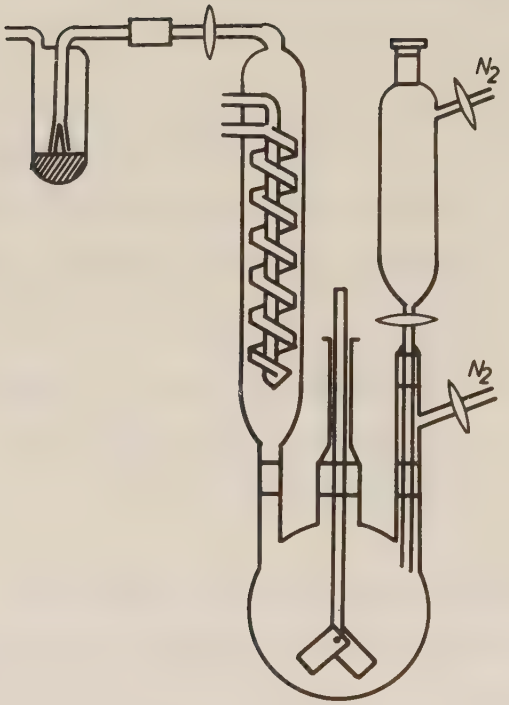


Abb. 21

Mittelschliff im N_2-Gegenstrom beschickt, der Rührer eingesetzt, an den Kühler ein Hg-Rückschlagventil angeschlossen und die Reaktion in Gang gesetzt. Beim Abziehen des Lösungsmittels wird der Rührer durch einen Stopfen und der Kühler durch einen 1-2 cm weiten Luftkühler ersetzt, der verhindern soll, daß beim Stoßen Teile der Reaktionsmischung in den

Vakuumschlauch gelangen.

Die Hochvakuumsublimation erfolgte in einem Sublimationsrohr mit seitlich angeschlossenem Schlenkrohr; die Resublimation einer Verbindung erfolgt zweckmäßigerweise in einem Sublimationsgefäß +) mit wassergekühltem Kühlfinger (Abb.22).

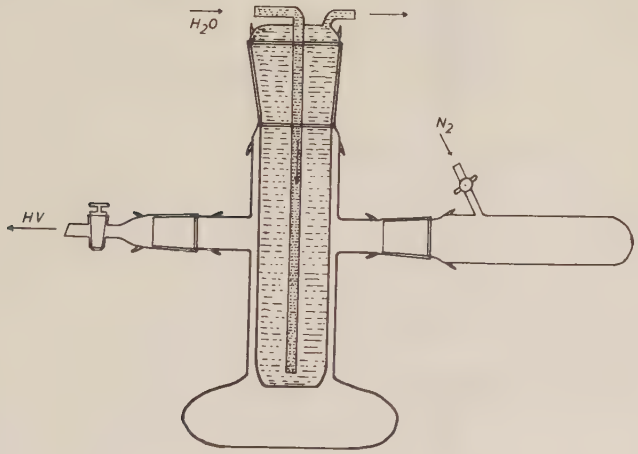


Abb. 22

Die Extraktionen erfolgten in der in Abb. 23 gezeigten Apparatur, die aus dem Extraktionskolben mit seitlichem Hahn, der Extraktionsfritte mit einer G2 oder G3 Frittenplatte

+) Herrn Institutsglasbläser A. Ochs bin ich für die sachkundige Ausführung der Glasgeräte zu herzlichem Dank verpflichtet.

und dem Rückflußkühler besteht; bei der Extraktion von Reaktionsrückständen wird auf die Filterplatte ein Glaswollebausch als Filterhilfe gelegt. Die Apparatur wird

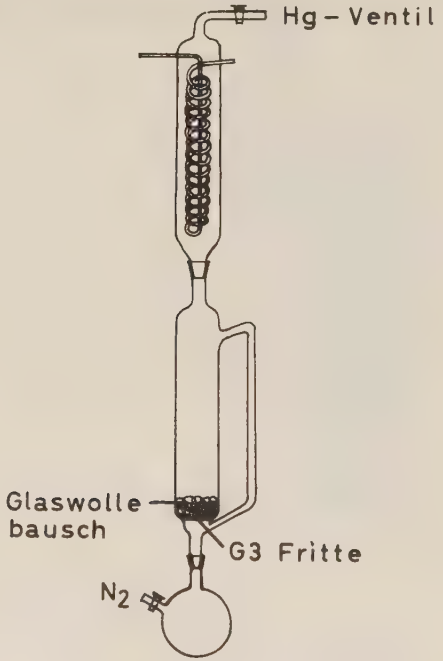


Abb. 23

durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen mit N_2 luftfrei gemacht und an den Rückflußkühler eine N_2-Zuleitung angeschlossen. Nun kann sie an beliebiger Stelle im N_2-Gegenstrom

auseinandergenommen, unter Luftausschluß beschickt und wieder zusammengesetzt werden. Nachdem an den Kühler ein Hg-Rückschlagventil angeschlossen ist, wird die Extraktion in Betrieb gesetzt. In der gleichen Weise können extrahierte Substanzen unter N_2-Schutz entnommen werden.

B. Zink und Cadmium.

1. Darstellung von $C_2H_5ZnC_5H_5$.

Die Umsetzung erfolgt im 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler mit Hg-Rückschlagventil, N_2-Aufsatz und Tropftrichter ausgestattet ist, unter Luftausschluß. Man setzt auf bekannte Weise 2,4 g (0,1 Mol) Magnesiumspäne in ca. 150 ccm Diäthyläther mit 12 g (0,11 Mol) Äthylbromid um, gibt nach vollständiger Reaktion 10 g (0,15 Mol) trockenes, monomeres Cyclopentadien zu und rührt 15 Stunden bei Raumtemperatur. Zu der dabei erhaltenen "C_5H_5MgBr-" Lösung läßt man im Verlauf von ca. 1/2 Stunde unter Rühren 10 g (0,073 Mol) wasserfreies, in ca. 150 ccm Diäthyläther gelöstes $ZnCl_2$ zutropfen und setzt anschließend eine vorher aus 2,4 g (0,1 Mol) Mg und 12 g (0,11 Mol) Äthylbromid in etwa 100 ccm Diäthyläther bereitete Grignardlösung zu. Nach ca. 1-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens weitgehend abgezogen, durch etwa 100 ccm Benzol ersetzt und dann die Mischung völlig zur Trockne gebracht.

Aus dem Rückstand sublimiert im Hochvakuum bei 20-60°C farbloses, kristallines $C_2H_5ZnC_5H_5$, das durch Kühlung mit Trockeneis abgefangen wird.

Ausbeute: 1,9 g (16,2% d.Th., bez. auf $ZnCl_2$) an Rohprodukt. Die weitere Reinigung erfolgt durch Resublimation im Hochvakuum mit Trockeneiskühlung.

Analyse +) Ber. Zn 40,98% C 52,70% H 6,32%
Gef. Zn 40,50% C 51,08% H 6,09%

2. Umsetzung von $ZnCl_2$ mit "C_5H_5MgBr".

In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, N_2-Aufsatz und Tropftrichter werden auf die unter 1. beschriebene Weise 2,4 g (0,1 Mol) Mg, 12 g (0,11 Mol) Äthylbromid und 10 g (0,15 Mol) Cyclopentadien in ca. 200 ccm Diäthyläther zu 0,1 Mol "C_5H_5MgBr" umgesetzt. Beim Zutropfen einer Lösung von 6,8 g (0,05 Mol) wasserfreiem $ZnCl_2$ in etwa 150 ccm Diäthyläther fiel sofort ein farbloser Niederschlag aus. Nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde der Festkörper vom Solvens abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet, das Filtrat an der Wasserstrahlpumpe zur Trockne gebracht. Aus beiden Rückständen konnte weder durch Hochvakuumsublimation noch durch Extraktion mit Diäthyläther ein Cyclopentadienylzink-derivat isoliert werden.

+) Für die Durchführung zahlreicher C-H-Bestimmungen habe ich Herrn M.Bart zu danken.

3. Darstellung von $Zn(C_5H_5)_2$ in Diäthyläther.

Die Synthese erfolgt in einem 1-Liter-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler mit Hg-Ventil, N_2-Aufsatz und Tropftrichter ausgestattet ist. 4,6 g (0,2 Mol) in siedendem Xylol fein zerteiltes Natrium werden in ca. 400 ccm Diäthyläther mit 15,9 g (0,24 Mol) trockenem, monomerem Cyclopentadien umgesetzt. Zu der nach ca. 14-stündigem Rühren bei Raumtemperatur entstandenen, steifen Suspension von NaC_5H_5 in Äther setzt man langsam eine Lösung von 11,5 (0,084 Mol) wasserfreiem $ZnCl_2$ in etwa 200 ccm Diäthyläther zu. Die sofort dünnflüssig werdende Reaktionsmischung wird 2-3 Stunden unter Rühren am Rückfluß gekocht und anschließend das Solvens an der Wasserstahlpumpe abgezogen. Durch erschöpfende Hochvakuumsublimation des Rückstandes bei langsam bis 330°C steigender Temperatur erhält man ab etwa 170°C $Zn(C_5H_5)_2$ in Form farbloser Kristalle.

Ausbeute: 2,4 g (14,6% d.Th., bez. auf $ZnCl_2$) an Rohprodukt. Die Verbindung wird durch portionsweise Resublimation mit ca. 70% Verlust bei 110-130°C im Hochvakuum gereinigt; bei Verwendung eines Sublimationsgefäßes mit wassergekühltem Kühlfinger kann dabei die Ausbeute bis auf 70% der eingesetzten Menge gesteigert werden.

Analyse:	Ber.	Zn	33,43 %	C	61,41%	H 5,15%
	Gef.	Zn	33,30 %	C	60,05%	H 5,03%

Zur Bestimmung des Zinks wurde der Komplex mit halbkonz. HCl hydrolysiert und das Metall mit Titriplex III und Eriochromschwarz T als Indikator titriert.

4. Darstellung von $Zn(C_5H_5)_2$ in Tetrahydrofuran.

Die Umsetzung erfolgt im 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Hg-Ventil, N_2-Aufsatz und Tropftrichter versehen ist, unter Luftausschluß. Man setzt zu 4,6 g (0,2 Mol) fein zerteiltem Natrium in etwa 200 ccm Tetrahydrofuran im Laufe von 1/2 Stunde 15,9 g (0,24 Mol) trockenes, monomeres Cyclopentadien zu und rührt bei Raumtemperatur, bis sich alles Metall umgesetzt hat. Beim anschließenden Zutropfen von 7 g (0,051 Mol) wasserfreiem, in 150 ccm Diäthyläther gelöstem $ZnCl_2$ fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus. Nach 1-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittelgemisch abgezogen, der Rückstand am Hochvakuum getrocknet und der erschöpfenden Hochvakuumsublimation bei langsam bis 300°C steigender Temperatur unterworfen. Ab etwa 170°C erhält man dabei farblose Kristalle von $Zn(C_5H_5)_2$.

Ausbeute: 1,3 g (13% d.Th., bez. auf $ZnCl_2$) an Rohprodukt. Die weitere Reinigung erfolgt auch hier durch Resublimation bei 110 - 130°C im Hochvakuum.

Analyse: Gef. C 60,13% H 4,92%

5. Ferrocentest von $Zn(C_5H_5)_2$.

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und N_2-Aufsatz versehenen 250-ccm-Dreihalskolben werden in ca. 100 ccm Tetrahydrofuran durch 2-stündiges Kochen am Rückfluß aus 0,68 g (0,0042 Mol) wasserfreiem $FeCl_3$ und einem Überschuß an Eisenpulver 0,0072 Mol $FeCl_2$ dargestellt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels setzt man 100 ccm Diäthyläther zu, wiegt $Zn(C_5H_5)_2$ ein und kocht 3 Stunden unter Rühren am Rückfluß. Der zur Trockne gebrachte Reaktionsrückstand wird möglichst quantitativ in ein Sublimationsgefäß überführt und der erschöpfenden Hochvakuumsublimation unterworfen. Bei einer Einwaage von 0,3 g (0,0015 Mol) $Zn(C_5H_5)_2$ konnten 0,18 g (0,00099 Mol) $Fe(C_5H_5)_2$ isoliert werden. Ausbeute: 0,18 g (64,5% d.Th., bez. auf $Zn(C_5H_5)_2$) an Ferrocen.

6. Umsetzung von $CdCl_2$ mit NaC_5H_5 in Diäthyläther.

Zu 0,1 Mol NaC_5H_5, das in der unter 3. beschriebenen Weise aus 2,3 g (0,1 Mol) Natrium und 10 g (0,15 Mol) Cyclopentadien in ca. 300 ccm Diäthyläther dargestellt worden war, wurde eine Suspension von 7 g (0,038 Mol) wasserfreiem $CdCl_2$ in Diäthyläther zugesetzt und die langsam dünnflüssig werdende Mischung 20 Stunden unter Rühren am Rückfluß gekocht. Die nach dem Abziehen des Solvens am Wasserstrahlvakuum unter Lichtschutz durchgeführte Hochvakuumsublimation ergab neben

einem Metallspiegel nur geringe Mengen eines metallfreien Öls.

Die Extraktion des Rückstandes mit Diäthyläther lieferte nach dem Abziehen des Solvens metallfreies Öl.

7. Umsetzung von CdJ_2 mit NaC_5H_5 in Diäthyläther.

Die nach 6. mit CdJ_2 durchgeführte Reaktion verlief ebenfalls ohne Erfolg.

8. Umsetzung von $CdCl_2$ mit NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran.

Zu einer nach 4. aus 2,3 g (0,1 Mol) Natrium und 10 g (0,15 Mol) Cyclopentadien dargestellten Lösung von 0,1 Mol NaC_5H_5 in ca. 150 ccm Tetrahydrofuran wurden 7 g (0,038 Mol) in etwa 100 ccm Tetrahydrofuran suspendiertes $CdCl_2$ eingetragen. Nach mehrstündigem Kochen am Rückfluß und Abziehen des Solvens ergab die unter Lichtschutz durchgeführte Hochvakuumsublimation bei bis 400°C steigenden Temperaturen einen Metallspiegel und metallfreies Öl.

9. Umsetzung von $CdCl_2$ mit KC_5H_5 in Diäthyläther.

Die Darstellung des KC_5H_5 erfolgte im 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler mit Hg-Ventil, N_2-Ansatz und Tropftrichter ausgestattet ist, unter Luftausschluß.

Zu einer Mischung von 3,9 g (0,1 Mol) fein zerschnittenem Kalium und ca. 200 ccm Diäthyläther läßt man im Laufe von etwa 1/2 Stunde unter kräftigem Rühren 10 g (0,15 Mol) wasserfreies, monomeres Cyclopentadien zutropfen; das Kalium reagiert sofort unter heftiger Gasentwicklung. Nachdem alles Metall umgesetzt ist, wird die Mischung nach Zusatz von 7 g (0,038 Mol) $CdCl_2$ 24 Stunden unter Rühren am Rückfluß gekocht. Die nach dem Abziehen des Lösungsmittels durchgeführte Hochvakuumsublimation erbrachte bis 300°C nur metallfreies Öl.

10. Darstellung von $C_2H_5CdC_5H_5$

a. $Cd(C_2H_5)_2$

Die Darstellung von $Cd(C_2H_5)_2$ [49] erfolgt unter Licht- und Luftausschluß in einem mit Rührer, Rückflußkühler, N_2-Ansatz und Tropftrichter ausgestatteten 500-ccm-Dreihalskolben.
In eine aus 9,7 g (0,4 Mol) Magnesium und 48 g (0,44 Mol) Äthylbromid in ca. 250 ccm Diäthyläther dargestellte Grignardlösung werden 73,2 g (0,2 Mol) fein zerriebenes CdJ_2 eingetragen; anschließend kocht man die Reaktionsmischung etwa 2 Stunden unter Rühren am Rückfluß. Nun setzt man an Stelle des Rückflußkühlers eine vorher mit N_2 gefüllte Destillationsbrücke mit Vorlage im N_2-Gegenstrom auf

und destilliert den größten Teil des Äthers bei bis 80°C steigender Badtemperatur ab. Dann ersetzt man die Vorlage durch einen mit N_2 gefüllten und mit einem N_2-Aufsatz versehenen 250-ccm-Dreihalskolben, der mit Methanol/Trockeneis gekühlt wird und destilliert das $Cd(C_2H_5)_2$ im Wasserstrahlvakuum bei langsam bis 120°C steigender Badtemperatur ab. Das durch etwas Diäthyläther verunreinigte Produkt wird ohne weitere Reinigung umgesetzt.

b. $C_2H_5CdC_5H_5$

Man versieht den das $Cd(C_2H_5)_2$ enthaltenden Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler, setzt 26,4g(0,4 Mol) trockenes, monomeres Cyclopentadien zu und kocht die Mischung unter Rühren am Rückfluß. Nach ca. 10 Stunden beginnen sich gelbliche Kristalle abzuscheiden. Nach etwa 30 Stunden wird die Reaktion abgebrochen, die Kristalle werden auf einer G2-Fritte abgefangen und mit Diäthyläther gut ausgewaschen.

Ausbeute an Rohprodukt: 13 g (31,5% d.Th., bez. auf CdJ_2). Zur weiteren Reinigung sublimiert man das $C_2H_5CdC_5H_5$ portionsweise in einem Sublimationsrohr mit wassergekühltem Finger bei 70-100°C im Hochvakuum; dabei werden etwa 50% der eingesetzten Menge erhalten.

Analyse: Ber. Cd 54,42% C 40,70% H 4,88%
Gef. Cd 54,04% C 39,82% H 4,75%.

Die Metallbestimmung erfolgte nach der Hydrolyse mit

halbkonz. HCl durch Titration mit Titriplex III und Eriochromschwarz T.

11. Ferrocentest von $C_2H_5CdC_5H_5$.

In eine nach 5. bereitete Suspension von 0,0072 Mol $FeCl_2$ in etwa 100 ccm Diäthyläther wurden 1,03 g (0,005 Mol) $C_2H_5CdC_5H_5$ eingewogen. Nach 2-stündigem Kochen am Rückfluß und anschließendem Abziehen des Solvens konnten bei der erschöpfenden Hochvakuumsublimation des Rückstandes 0,35 g (0,0019 Mol) $Fe(C_5H_5)_2$ isoliert werden.

Ausbeute: 0,35 g (75% d.Th., bez. auf $C_2H_5CdC_5H_5$) an Ferrocen.

C. Niob und Tantal

1. Darstellung von $Ta(C_5H_5)_4$ in Diäthyläther

2,3 g (0,1 Mol) fein zerteiltes Natrium werden im 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Hg-Ventil und N_2-Aufsatz ausgerüstet ist, mit 10 g (0,15 Mol) Cyclopentadien in etwa 200 ccm Diäthyläther umgesetzt. Zu der dabei erhaltenen Suspension von NaC_5H_5 läßt man im Verlauf von ca. 20 Minuten eine Suspension von 3,6 g (0,01 Mol) $TaCl_5$ in etwa 100 ccm Diäthyläther zutropfen. Die Reaktionsmischung färbt sich zunächst olivgrün bis

braun, nach einiger Zeit schlägt die Farbe nach rotviolett um. Die Mischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann das Solvens an der Wasserstrahlpumpe abgezogen und der rotviolette Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Bei der anschließenden, 3-4 Tage dauernden Extraktion mit n-Pentan scheidet sich das rohe $Ta(C_5H_5)_4$ in Form von dunklen, rotvioletten Kristallen im Extraktionskolben ab.

Ausbeute: 1,08 g (24,5% d.Th., bez. auf $TaCl_5$) an Rohprodukt. Die bei einer abermaligen Extraktion mit Pentan in etwa 50%iger Ausbeute erhaltenen Kristalle erweisen sich nach Waschen mit Pentan und Trocknen am Hochvakuum als analysenreines $Ta(C_5H_5)_4$.

Analysen:	Ber.	Ta	41,00%	C	54,43%	H	4,57%
	Gef.	Ta	40,30%	C	55,17%	H	4,74%

Das Molgewicht wurde kryoskopisch in Benzol zu 458 (Theorie 441,3) bestimmt.

2. Darstellung von $Ta(C_5H_5)_4$ in Benzol

Die Umsetzung erfolgt in der unter 1. verwendeten Apparatur. Zu einer Suspension von 8,8 g (0,1 Mol) NaC_5H_5 in ca. 300 ccm Benzol werden 3,6 g (0,01 Mol) $TaCl_5$ in fester Form oder als benzolische Lösung zugesetzt. Beim Rühren bei Raumtemperatur färbt sich die zunächst hellbraune Reaktionsmischung rasch rotviolett. Nach 5-stündigem Rühren filtriert man die

$Ta(C_5H_5)_4$-Lösung vom Unlöslichen über eine G2-Fritte ab, zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und reinigt das rohe $Ta(C_5H_5)_4$ durch Extraktion mit n-Pentan.

Ausbeute: 0,7 g (15,9% d.Th., bez. auf $TaCl_5$)
Analyse: Gef. Ta 40,58% C 54,19% H 4,65%.

3. Diels-Alder-Reaktion von $Ta(C_5H_5)_4$ mit Maleinsäureanhydrid

Die Umsetzung erfolgt im 250-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Hg-Ventil und N_2-Aufsatz ausgerüstet ist. 0,2 g (0,00045 Mol) $Ta(C_5H_5)_4$ werden in 150 ccm Benzol gelöst und über eine G2-Fritte in den Reaktionskolben filtriert. Dann setzt man 0,2 g (0,002 Mol) im Hochvakuum sublimiertes Maleinsäureanhydrid zu und rührt die Reaktionsmischung 3 Stunden bei 50-60°C. Im Laufe dieser Zeit fällt unter langsamer Entfärbung der Lösung ein dunkler Niederschlag aus, der über eine G4-Fritte abfiltriert, mit Benzol gut ausgewaschen und am Hochvakuum getrocknet wird; man erhält ein feines rotes, wenig luftempfindliches Pulver.

Ausbeute: 0,2 g (69,6% d.Th., bez. auf $Ta(C_5H_5)_4$)
Analysen: Ber. für $Ta(C_5H_5)_4.(C_4H_2O_3)_2$ Ta 28,39% O 15,06%
Gef. Ta 27,04% 15,35%
29,00%

4. Hydrierung von $Ta(C_5H_5)_4$

Die Hydrierung erfolgte in einer gebräuchlichen Schliff-

apparatur mit einem etwa 100 ccm großen Hydriergefäß. Der Katalysator, Pd/Tierkohle, wurde auf bekannte Weise dargestellt [50], über eine G3-Fritte abfiltriert, mit Aceton und Diäthyläther gewaschen, am Hochvakuum getrocknet und dann unter N_2 aufbewahrt.

Bei der Hydrierung dienten stets 25 ccm Benzol als Lösungsmittel. Die Beschickung der Apparatur erfolgte unter N_2-Schutz und im N_2-Gegenstrom. War die Reaktion in Gang gesetzt, so wurde zunächst in kurzen Zeitabständen, später etwa alle 15-30 Minuten die verbrauchte Menge H_2 abgelesen und auf Normalbedingungen umgerechnet.

a. Einwaage: 53,2 mg Ta $(C_5H_5)_4$, ca. 1 g Pd/Tierkohle, 25 ccm Benzol.

Verlauf der Hydrierung:

Zeit	verbrauchte Menge H_2	Zeit	verbrauchte Menge H_2
0 Min.	0 ccm	120	3,78
5	1,07	150	8,11
10	1,21	180	9,17
15	1,37	210	10,37
40	1,73	240	10,57
45	1,73	270	11,13
60	2,27	300	11,13
95	3,73	330	11,13
		360	11,27

Verbrauchte Menge H_2: 11,13 ccm (0^oC/760 mm Hg)
entsprechend 4,119 hydrierten Doppelbindungen oder
2,06 σ-gebundenen Cyclopentadienylringen.

b. Einwaage 52,1 mg $Ta(C_5H_5)_4$, ca 1 g Pd/Tierkohle, 25 ccm

Benzol.

Verlauf der Hydrierung:

Zeit	verbauchte Menge H_2	Zeit	verbrauchte Menge H_2
0 Min.	0 ccm	120	10,52
5	4,36	160	11,21
10	4,96	180	11,13
15	6,09	210	11,21
20	6,53	240	11,21
		270	11,30

Verbrauchte Menge H_2: 11,21 ccm ($0^{\circ}C$/760 mm Hg)

entsprechend 4,236 hydrierten Doppelbindungen oder

2,118 σ-gebundenen Cyclopentadienylringen.

c. Einwaage 33,9 mg $Ta(C_5H_5)_4$, ca. 1 g Pd/Tierkohle,

25 ccm Benzol.

Verlauf der Hydrierung:

Zeit	verbrauchte Menge H_2	Zeit	verbrauchte Menge H_2
0 Min.	0 ccm		
15	0,43	275	5,59
45	1,53	315	6,28
90	2,93	330	6,73
150	3,93	345	6,53
195	4,63	360	6,73
225	4,83	375	6,73
		390	6,73

Verbrauchte Menge H_2: 6,73 ccm ($0^{\circ}C$/760 mm Hg)

entsprechend 3,908 hydrierten Doppelbindungen oder

1,95 σ-gebundenen Cyclopentadienylringen.

Zur Isolierung des Hydrierungsproduktes bei einem Ansatz mit

ca. 150 mg $Ta(C_5H_5)_4$ wurde die gelbe Reaktionslösung abfiltriert und im Vakuum zur Trockne gebracht.
Ausbeute: etwa 10 mg gelbe Kristalle.

5. Darstellung von $Nb(C_5H_5)_4$ in Diäthyläther

Wie unter 1. beschrieben, werden 2,3 g (0,1 Mol) fein zerteiltes Natrium mit 10 g (0,15 Mol) Cyclopentadien in ca. 200 ccm Diäthyläther zu NaC_5H_5 umgesetzt. Dazu läßt man eine Suspension von 2,7 g (0,01 Mol) $NbCl_5$ in etwa 100 ccm Diäthyläther im Lauf von ca. 20 Minuten unter Rühren zutropfen. Die Reaktionsmischung färbt sich zunächst braun, dann bald tief blauviolett. Nach 5-stündigem Rühren wird der Äther am Wasserstrahlvakuum abgezogen, der Rückstand am Hochvakuum getrocknet und anschließend mit n-Pentan extrahiert. Dabei scheiden sich im Extraktionskolben dunkle, blauviolette Kristalle von $Nb(C_5H_5)_4$ ab.

Ausbeute: 0,65 g (18,4% d.Th., bez. auf $NbCl_5$) an Rohprodukt. Die Reinigung erfolgt durch 2 weitere Extraktionen mit n-Pentan, bei denen jeweils etwa die Hälfte der eingesetzten Substanzmenge verloren geht.

Analyse:	Ber.	Nb	26,30%	C	67,99%	H	5,71%
	Gef.	Nb	27,00%	C	66,70%	H	5,89%

6. Darstellung von $Nb(C_5H_5)_4$ in Benzol.

In der unter 2. angegebenen Weise werden zu einer Suspension

von 8,8 g (0,1 Mol) NaC_5H_5 in ca. 250 ccm Benzol 2,7 g (0,01 Mol) $NbCl_5$ in fester Form oder als benzolische Lösung zugesetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich beim Rühren bei Raumtemperatur sofort braun, nach kurzer Zeit blauviolett. Nach etwa 5 Stunden filtriert man die $Nb(C_5H_5)_4$-Lösung vom unlöslichen Rückstand über eine G2-Fritte ab und zieht das Lösungsmittel des Filtrats an der Wasserstrahlpumpe ab. Das dabei anfallende, rohe $Nb(C_5H_5)_4$ liefert nach der Reinigung durch Extraktion mit n-Pentan analysenreines Produkt.

Ausbeute: 0,7 g (19,8% d.Th., bez. auf $NbCl_5$)
Analyse: Gef. Nb 26,60% C 67,70% H 5,90 %.
Das Molgewicht ergab sich kryoskopisch in Benzol zu 364 (ber. 353,3)

7. Diels-Alder-Reaktion von $Nb(C_5H_5)_4$ mit Maleinsäureanhydrid.

Gemäß der unter 3. beschriebenen Umsetzung werden 0,2 g (0,00056 Mol) $Nb(C_5H_5)_4$ in ca. 150 ccm Benzol gelöst und über eine G2-Fritte in die beschriebene Apparatur filtriert. Dann setzt man 0,2 g (0,002 Mol) Maleinsäureanhydrid, das vorher im Hochvakuum sublimiert worden war, zu und erwärmt die Reaktionsmischung unter Rühren auf 50-60°C. Im Laufe einiger Stunden fällt unter Entfärbung der Lösung ein dunkler Niederschlag aus, der nach etwa 3 Stunden über einer G4-Fritte aufgefangen, mit Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.
Ausbeute: 0,2 g (81% d.Th., bez. auf $Nb(C_5H_5)_4$)

8. Darstellung von $Nb_2(C_5H_5)_6$

Im 500-cm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Hg-Ventil, N_2-Aufsatz und Tropftrichter ausgestattet ist, werden 3,9 g (0,1 Mol) fein zerschnittenes Kalium mit 10 g (0,15 Mol) monomerem, trockenem Cyclopentadien in etwa 200 ccm Diäthyläther umgesetzt. Zu der dabei erhaltenen KC_5H_5-Lösung läßt man im Laufe von ca. 15 Minuten eine Suspension von 2,7 g (0,01 Mol) $NbCl_5$ in etwa 150 ccm Diäthyläther zutropfen und rührt die sich sofort blau, nach einiger Zeit violett färbende Reaktionsmischung ca. 4 Tage bei Raumtemperatur. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels entfernt man durch 10-stündige Extraktion mit n-Pentan ev. vorhandenes $Nb(C_5H_5)_4$ und organische Verunreinigungen, trocknet den Rückstand im Vakuum, löst das $Nb_2(C_5H_5)_6$ in etwa 400 ccm Benzol und filtriert über eine G2-Fritte ab. Anschließend wird das Solvens der tiefblauen Lösung an der Ölpumpe abgezogen; nach dreimaligem Waschen mit n-Pentan und Trocknen am Hochvakuum erhält man $Nb_2(C_5H_5)_6$ in Form von schwarzblauen Kristallen.

Ausbeute: 0,4 g (13,9% d.Th., bez. auf $NbCl_5$)

Analyse:	Ber.	Nb	32.24%	C	62,51%	H	5,25%
	Gef.	Nb	31.71%	C	62,91%	H	5,48%

Das Molgewicht wurde kryoskop. in Benzol zu 611 (ber.576,4) bestimmt.

9. Versuche zur Darstellung von Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-komplexen des Nb und Ta.

Die Umsetzungen erfolgten in einem 50-ccm-Drehautoklav mit Glaseinsatz, der jeweils mit ca. 100 mg Substanz unter N_2-Schutz beschickt wurde.

a. $Nb(C_5H_5)_4$

Versuche:

$Nb(C_5H_5)_4$	at CO	at H_2	Temp.	Zeit.
fest	270	---	60°C	48 Stunden
in Benzol	280	---	45°C	24 Stunden
in Benzol	280	---	80°C	40 Stunden
fest	280	150	40°C	40 Stunden
fest	280	80	70°C	24 Stunden
in Benzol, ca.2 g NaC_5H_5	300	80	70°C	24 Stunden
in Benzol, ca.1 g Mg	280	80	70°C	24 Stunden

Die Versuche verliefen ergebnislos; meist war Zersetzung eingetreten.

b. $Ta(C_5H_5)_4$

Versuche:

$Ta(C_5H_5)_4$	at CO	at H_2	Temp.	Zeit
fest	300	---	50°C	15 Stunden
fest	300	---	100°C	15 Stunden
fest	300	150	70°C	60 Stunden
in Benzol	290	---	40°C	60 Stunden

Auch diese Umsetzungen waren ohne Erfolg.

c. $Nb_2(C_5H_5)_6$

Festes $Nb_2(C_5H_5)_6$ wurde mit 300 at CO bei 70-80°C etwa 30 Stunden umgesetzt. Die blauen Kristalle verfärbten sich dabei nach braun bis violett. Nach dem Abblasen des CO überführt man den Rückstand rasch unter N_2-Schutz in ein Schlenkrohr.

Die Aufarbeitung erfolgte durch Eluieren mit Benzol; nach dem Abziehen des Lösungsmittels und nach Waschen mit Pentan verblieben braunrote Kristalle.

Die Analysen verschiedener Ansätze schwankten etwas, es scheint jedoch stets die gleiche Verbindung entstanden zu sein.

Gef.	C	62,70%	H	5,04%
	C	60,12%	H	5,01%
	C	62,43%	H	5,05%

Die analoge Aufarbeitung mit Aceton lieferte gleichartige Kristalle mit ähnlichen Analysenwerten:

Gef.	C	60,09%	H	5,12%
	C	60,90%	H	5,33%

Durch Lösen dieser Kristalle in CH_2Cl_2, Filtrieren, Abziehen des Solvens und Waschen konnten braune Kristelle erhalten werden.

Analyse: Gef.	C	52,78%	H	4,47%
	C	53,55%	H	4,73%

10. Darstellung von $(C_5H_5)_2TaH_3$

Die Umsetzung wird in einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Hg-Ventil, N_2-Ansatz und Tropftrichter versehen ist, durchgeführt. Zu einer aus 2,3g (0,1 Mol) fein zerteiltem Natrium und 10 g (0,15 Mol) Cyclopentadien in etwa 250 ccm Tetrahydrofuran dargestellten Lösung von NaC_5H_5 setzt man ca. 1 g fein zerriebenes $NaBH_4$ zu und läßt anschließend eine unter Kühlung auf -40°C hergestellte Suspension von 3,6 g (0,01 Mol) $TaCl_5$ in 100 ccm Tetrahydrofuran zutropfen.
Anschließend kocht man die Reaktionsmischung 3-4 Stunden am Rückfluß, zieht das Lösungsmittel am Wasserstrahlvakuum ab und trocknet den Rückstand an der Ölpumpe. Im Hochvakuum sublimieren bei 100-120°C farblose, mit Öl verunreinigte Kristalle von $(C_5H_5)_2TaH_3$.

Ausbeute: 0,6 g (19,1% d.Th., bez. auf $TaCl_5$)
Die Reinigung erfolgte durch Waschen mit Pentan und Resublimation im Hochvakuum bei der gleichen Temperatur.

Analyse:	Ber.	C	38,23%	H	4,17%
	Gef.	C	38,52%	H	4,19%

11. Darstellung von $(C_5H_5)_2NbBH_4$.

Zu einer nach 10. hergestellten Mischung von 0,1 Mol NaC_5H_5

und ca. 1 g $NaBH_4$ in 250 ccm Tetrahydrofuran läßt man langsam eine unter Kühlung auf -50°C bereitete Lösung von 2,7 g (0,1 Mol) $NbCl_5$ in 150 ccm Tetrahydrofuran zutropfen. Das sich zuerst blau, bald braun färbende Gemisch kocht man 3-4 Stunden am Rückfluß, zieht dann das Solvens ab, trocknet den Rückstand im Hochvakuum und unterwirft ihn anschließend der Hochvakuumsublimation. Zwischen 90-100°C erhält man durch Öl verunreinigte, grüne Kristalle, die nach dreimaligem Waschen mit Pentan reines $(C_5H_5)_2NbBH_4$ ergeben.

Ausbeute: 0,85 g (35,7% d.Th., bez. auf $NbCl_5$)

Analyse:	Ber.	Nb	39,04%	C	50,48%	H	5,93%	B 4,55%
	Gef.	Nb	38,99%	C	50,69%	H	5,90%	B 5,10%

Das Molgewicht ergab sich kryoskop. in Benzol zu 224,6 (ber. 237,9).

12. Versuche zur Darstellung eines $Ta(C_6H_6)_2$

Die Umsetzungen erfolgten in einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Hg-Ventil und N_2-Aufsatz versehen war. Unter N_2-Schutz werden $TaCl_5$, bei 100°C getrocknetes Al-Pulver, $AlCl_3$, Benzol und etwas Mesitylen eingebracht. Dann kocht man die Mischung 48 Stunden unter Rühren am Rückfluß.

Nach dem Abkühlen wird das Solvens verworfen, der Rückstand im Vakuum getrocknet und portionsweise unter kräftigem

Rühren in eine auf -50°C abgekühlte Lösung von 150g KOH und 42 g $Na_2S_2O_4$ in 1000 ccm N_2-ges. H_2O eingetragen. Beim langsamen Erwärmen tritt bei etwa -30°C Hydrolyse ein. Nach abermaligem Abkühlen auf -50°C läßt man anschließend auf Raumtemperatur erwärmen, setzt Benzol zu, rührt die Mischung 1/2 Stunde gut durch und hebert die benzolische Phase, die einen ev. gebildeten Komplex enthalten muß, ab.

Versuche:

11,6 g $TaCl_5$, 1,4 g Al, 150 g $AlCl_3$, 300 ccm Benzol.
48 Stunden Kochen am Rückfluß, kein Ergebnis.

9,3 g $TaCl_5$, 1,1 g Al, 170 g $AlCl_3$, 300 ccm Benzol, 3 ccm Mesitylen
48 Stunden Kochen am Rückfluß; kein Ergebnis.

15 g $TaCl_5$, 1,9 g Al, 200 g $AlCl_3$, 200 ccm Mesitylen
48 Stunden Erhitzen auf ca. 90°C; kein Ergebnis

5,7 g $TaCl_5$, 0,6 g Al, 150 g $AlCl_3$, 150 ccm Benzol, 3 ccm Mesitylen
48 Stunden im Bombenrohr Erhitzen auf 140°C; kein Ergebnis.

D. Thorium

1. Umsetzung von $ThCl_4$ mit NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran.

In einem mit Rührer, Rückflußkühler, Hg-Ventil und N_2-Ansatz

versehenen 500-ccm-Dreihalskolben werden 2,3 g (0,1 Mol) Natrium mit 10 g (0,15 Mol) Cyclopentadien in etwa 250 ccm Tetrahydrofuran umgesetzt. Dazu setzt man 3 g (0,008 Mol) festes, wasserfreies $ThCl_4$ zu und rührt die Mischung 2 Tage bei Raumtemperatur.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels unterwirft man den Rückstand der Hochvakuumsublimation, die bei 250-280°C farblose, durch Öl verunreinigte Kristalle liefert.

Ausbeute: 0,7 g

Die Reinigung erfolgt durch Waschen mit n-Pentan und anschließende Hochvakuumsublimation bei ca. 150°C unter großen Verlusten.

Analyse: Ber. für $(C_5H_5)_3$ Th.1 THF: TH 46,46% C 45,70% H 4,64%

Gef. TH 47,03% C 46,13% H 4,50%.

2. Darstellung von $Th(C_5H_5)_4$ in Benzol.

Eine Mischung von 8,8 g (0,1 Mol) NaC_5H_5, 1,6 g (0,0043 Mol) wasserfreiem $ThCl_4$ und etwa 60 ccm Benzol wird in einem 100 ccm Rührautoklav 48 Stunden unter Rühren auf 170-180°C erhitzt. Nach dem Abziehen des Benzols unterwirft man den farblosen Rückstand der Hochvakuumsublimation, bei der man zwischen 250-290°C farblose Kristalle erhält.

Ausbeute: 0,12 g (5,7% d.Th., bez. auf $ThCl_4$)

Nach der Reinigung durch Resublimation und Waschen mit Pentan wurde die Verbindung durch das IR-Spektrum als $Th(C_5H_5)_4$ identifiziert.

3. Darstellung von $Th(C_5H_5)_4$ mit KC_5H_5.

Die Umsetzung erfolgt im 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Hg-Ventil, N_2-Ansatz und Tropftrichter ausgestattet ist. 7,8 g (0,2 Mol) fein zerschnittenes Kalium werden in etwa 300 ccm Diäthyläther mit 15,9 g (0,24 Mol) monomerem, trockenem Cyclopentadien umgesetzt. In die dabei erhaltene Lösung von KC_5H_5 trägt man 2,8 g (0,0075 Mol) wasserfreies $ThCl_4$ ein und rührt die Reaktionsmischung 2 Tage bei Raumtemperatur. Bei der nach dem Abziehen des Lösungsmittels durchgeführten Hochvakuumsublimation erhält man bei 250-290°C farblose, durch geringe Mengen eines Öls verunreinigte Kristalle von $Th(C_5H_5)_4$, die durch dreimaliges Waschen mit Pentan von organischen Verunreinigungen befreit werden.

Ausbeute: 1,5 g (40,7% d.Th., bez. auf $ThCl_4$) an Rohprodukt. Analysenreines $Th(C_5H_5)_4$ erhält man durch Resublimation am Hochvakuum bei 170-190°C in einem Sublimationsgefäß mit wassergekühltem Kühlfinger und anschließendes Waschen mit Pentan in Ausbeuten von ca. 10% der eingesetzten Menge an Rohprodukt.

Analyse:	Ber.	Th	47,12%	C	48,78%	H	4,09%
	Gef.	Th	47,47%	C	48,94%	H	4,18%

Das Molgewicht ergab sich zu 517,4 (ber. 492,4) kryoskop. in $CHBr_3$.

E. Versuche zur Darstellung von Cyclopentadienylkomplexen des Rheniums.

Bei den Versuchen zur Darstellung höherer Rhenium-cyclopentadienylkomplexe wurden stets etwa 0,1 Mol Alkalicyclopentadienyl und ca. 3 g $ReCl_5$ umgesetzt. Dabei erwies es sich als günstig, das $ReCl_5$ in Lösung zuzusetzen, da festes Halogenid anscheinend nur oberflächlich reagiert. Die Ansätze färbten sich beim Rühren bei Raumtemperatur langsam braun bis violett. Nach 2 Tagen wurde die Reaktion abgebrochen, das Solvens abgezogen und der Rückstand erst mit Pentan, dann mit Benzol extrahiert.

Die Umsetzungen mit NaC_5H_5 in Diäthyläther oder Benzol ergaben bei der Extraktion mit Pentan nach 4-5 Tagen geringe Mengen an braunen Kristallen stark wechselnder Zusammensetzung; ähnlich verliefen die Extraktionsversuche mit Benzol.

Die Umsetzung von $ReCl_5$ mit KC_5H_5 in Diäthyläther lieferte bei der Extraktion mit Pentan nur geringe Mengen eines

gelben Öls; der Rückstand gab mit Benzol jedoch eine bräunliche Lösung, aus der nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Waschen mit n-Pentan braune Kristalle in geringer Menge erhalten wurden.

Ausbeute: 0,03 g

Analyse: Ber. für $Re(C_5H_5)_4$: C 53,82% H 4,92%

Gef. C 53,57% H 4,56%.

IV. Zusammenfassung.

Im Zuge der Darstellung neuer Cyclopentadienyl-metall-komplexe gelang es durch Umsetzung von $ZnCl_2$ und NaC_5H_5 nach

$$ZnCl_2 + 2\ NaC_5H_5 \longrightarrow Zn(C_5H_5)_2 + 2\ NaCl$$

Di-cyclopentadienyl-zink zu erhalten. Die diamagnetische, luft- und hydrolysenempfindliche, farblose Verbindung ist in den üblichen organischen Medien schwerlöslich und dürfte eine weitgehend heteropolar gebaute Doppelkegelstruktur besitzen.

Für das schon länger bekannte Äthyl-cyclopentadienyl-zink konnte das Vorliegen eines symmetrisierten, π-gebundenen Fünfringes durch das NMR-Spektrum eindeutig nachgewiesen werden.

Ein entsprechendes Äthyl-cyclopentadienyl-cadmium wurde durch Umsetzung von $Cd(C_2H_5)_2$ mit C_5H_6 gemäß

$$Cd(C_2H_5)_2 + C_5H_6 \longrightarrow C_2H_5CdC_5H_5 + C_2H_6$$

erstmals dargestellt. Der luft-, licht- und hydrolysen-empfindliche, diamagnetische Komplex ist in den meisten organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich und enthält

nach dem IR-Spektrum einen symmetrisierten Cyclopentadienyl-ring, der jedoch im Gegensatz zur analogen Zinkverbindung weitgehend salzartig gebunden sein dürfte.

Durch Umsetzung von $NbCl_5$ und $TaCl_5$ mit großen Überschüssen an NaC_5H_5 gelang es die nach

$$MeCl_5 + 5\ NaC_5H_5 \longrightarrow Me(C_5H_5)_4 + 5\ NaCl + \{(C_5H_5)_x\}$$

gebildeten Tetra-cyclopentadienyle von Nb und Ta zugänglich zu machen; die blau- bez. rotvioletten, paramagnetischen und ein ungepaartes Elektron pro Molekül enthaltenden Kristalle sind luftempfindlich und in organischen Medien löslich. Da durch IR-Spektrum, Diels-Alder-Reaktion und Hydrierung neben π- auch σ-gebundene Fünfringe nachgewiesen werden konnten, liegen erstmals Derivate von Nb und Ta mit σ-Bindungen zwischen Metall und organischen Resten vor. Aus Hydrierversuchen und dem erheblichen Dipolmoment kann ein aus 2 π-gebundenen Ringen gebildeter, gewinkelter Doppelkegel mit 2 seitlich stehenden σ-Ringen mit Diencharakter gefolgert werden.

Durch Reduktion von $NbCl_5$ mit KC_5H_5 wurde ein blaues, extrem luftempfindliches $Nb_2(C_5H_5)_6$ erhalten; durch Umsetzung dieser Verbindung mit CO bei hohem Druck gelang es, ein Cyclopentadienyl-niob-carbonyl-derivat wahrscheinlich zu machen.

Die Strukturfrage bei $(C_5H_5)_2TaH_3$ und $(C_5H_5)_2MeH_3^+$ von Mo und W, für die einerseits ein hochsymmetrischer, andererseits ein unsymmetrischer Bau mit einem geknickten Doppelkegel vorgeschlagen worden war, konnte durch Messung des Dipolmoments von $(C_5H_5)_2TaH_3$ entschieden werden; demnach liegt in Lösung bei $(C_5H_5)_2TaH_3$ sicher, bei den Trihydrid-kationen von Mo und W wahrscheinlich eine unsymmetrische Struktur vor.

Ein kristallines, luftempfindliches, in organischen Medien lösliches Di-cyclopentadienyl-niob-boranat war durch Umsetzung von $NbCl_5$ mit NaC_5H_5 und $NaBH_4$ erstmals erhalten worden. Auf Grund des IR-Spektrums und des beobachteten Diamagnetismus ist auf einen Doppelkegel mit zueinander gewinkelten Ringen und eine über B-H-Dreizentrenbindung gebundene BH_4-Gruppe zu schließen.

Bei der auf Grund einer früheren Veröffentlichung aufgenommenen Untersuchung von Cyclopentadienylkomplexen des Thoriums gelang die Darstellung eines nach

$$ThCl_4 + 4\ KC_5H_5 \longrightarrow Th(C_5H_5)_4 + 4\ KCl$$

entstandenen Thorium-tetra-cyclopentadienyls. Die farblose, wenig luftempfindliche, diamagnetische, in den meisten organischen Solvenzien, außer CH_2Cl_2, $CHCl_3$ oder $CHBr_3$,

schwerlösliche, sublimierbare Verbindung ist nach dem IR- und NMR-Spektrum aus 4 symmetrisierten, gleichartig gebundenen Cyclopentadienylringen aufgebaut; eine tetraedrische, weitgehend heterogene Struktur erscheint daher sehr wahrscheinlich.

Versuche bei Re zeigten, daß sich auch $ReCl_5$ mit Alkalicyclopentadienyl zu höheren, reinen Cyclopentadienylderivaten umsetzen läßt; die Existenz eines $Re(C_5H_5)_4$ mit π- und σ-gebundenen Ringen konnte wahrscheinlich gemacht werden.

V. Literaturverzeichnis

1) T.J.Kealy, P.L.Pauson, Nature 168, 1039 (1951)

2) S.A.Miller, J.A.Tebboth, J.F.Tremaine, J.Chem.Soc. 1952, 632

3) G.Wilkinson, M.Rosenblum, M.C.Whiting, R.B.Woodward, J.Amer. Chem.Soc. 74, 2125 (1952)

4) E.O.Fischer, W.Pfab, Z.Naturforsch. 7b, 377 (1952)

5) E.O.Fischer, W.Hafner, Z.Naturforsch. 10b, 665 (1955)

6) E.O.Fischer, G.Stölzle, Chem.Ber. 94, 2187 (1961)

7) E.Weiss, E.O.Fischer, Z.Naturforsch. 10b, 58 (1955)

8) E.O.Fischer, H.P.Kögler, Diplomarbeit, T.H.München, 1956

9) G.Wilkinson, T.S.Piper, J.inorg.nucl.Chem. 2,32 (1956)

10) vergl. E.O.Fischer, H.P.Fritz, "Compounds of Aromatic Ring Systems and Metals" in Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Bd.1, S.55; Academic Press Inc., New York 1959 Herausgeber H.J.Emeléus, A.G.Sharpe

11) US Patent 2 818 416 der Ethyl Corporation, 1957. Erf.: J.E.Brown, H.Saphiro, E.G.DeWitt

12) W.Strohmeier, H.Landsfeld, Z.Naturforsch. 15b, 332 (1960)

13) G.Wilkinson, F.A.Cotton, J.M.Birmingham, J.inorg.nucl.Chem. 2, 95 (1956)

14) H.P.Fritz, R.Schneider, Chem.Ber. 93, 1171 (1960)

15) H.P.Hofmann, Diss.T.H.München 1959

16) S.Hilpert, G.Grüttner, Chem.Ber. 46, 1675 (1913)

17) E.O.Fischer, H.Keller, unveröff. Arbeiten

18) H.P.Fritz, Chem.Ber. 92, 780 (1959)

19) H.P.Fritz, Habilitationsarbeit, Universität München, 1962

20) E.O.Fischer, H.Grubert, Z.Naturforsch. 11b, 423 (1956)

21) E.O.Fischer, H.Grubert, J.anorg.allg.Chem. 286, 237 (1956)

22) E.O.Fischer, R.Schneider, unveröff. Arbeiten

23) W.Strohmeier, H.Landsfeld, F.Gernert, W.Langhäuser, Z.anorg.allg.Chem. 307, 120 (1960)

24) E.O.Fischer, W.Hafner, Z.Naturforsch. 9b, 503 (1954)

25) G.Wilkinson, P.L.Pauson, J.M.Birmingham, F.A.Cotton, J.Amer. Chem.Soc. 75, 1011 (1953)

26) E.O.Fischer, S.Vigoureux, P.Kuzel, Chem.Ber. 93, 701 (1960)

27) E.O.Fischer, H.P.Kögler, P.Kuzel, Chem. Ber. 93, 3006 (1960)

28) E.O.Fischer, H.P.Kögler, Chem.Ber. 90, 250 (1957)

29) G.Wilkinson, J.M.Birmingham, J.Amer.Chem.Soc. 76, 4281 (1954)

30) R.P.M.Werner, H.E.Podall, Chem.&Ind. 1961, 144

31) M.L.H.Green, J.A.McCleverty, L.Pratt, G.Wilkinson, J.Chem.Soc. 1961, 4854

32) M.L.H.Green, C.N.Street, G.Wilkinson, Z.Naturforsch. 14b, 738 (1959)

33) E.O.Fischer, Y.Hristidu, Z. Naturforsch. 15b, 135 (1960)

34) H.P.Fritz, Y.Hristidu, H.Hummel, R.Schneider, Z.Naturforsch. 15b, 419 (1960)

35) J.Seeholzer, Diss.T.H.München, 1960

36) E.O.Fischer, F.Scherer, H.O.Stahl, Chem.Ber. 93, 2065 (1960)

37) L.T.Reynolds, G.Wilkinson, J.inorg.nucl.Chem. 2, 246 (1956)

38) J.A.McCleverty, G.Wilkinson, Chem. and Ind. 1961, 288

39) M.L.H.Green, L.Pratt, G.Wilkinson, J.Chem.Soc. 1958, 3916

40) H.Nöth, R.Hartwimmer, Chem.Ber. 93, 2238 (1960)

41) G.Wilkinson, J.M.Birmingham, J.Amer.Chem.Soc. 76, 6210 (1956)

42) E.O.Fischer, Y.Hristidu, Z.Naturforsch., im Erscheinen

43) E.O.Fischer, Y.Hristidu, unveröff. Arbeiten

44) R.C.L.Mooney, Acta crystallogr. (Cambridge), 2, 189 (1949)

45) N.Wilkinson, J.phys.Chem. 13, 702 (1909)

46) G.Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, S.979, F.Enke Verlag, Stuttgart 1954

47) L.F.Nilson, Ber. 15, 2537 (1882)

48) G.Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, S. 1103, F.Enke Verlag, Stuttgart 1954

49) E.Krause, Chem.Ber. 50, 1813 (1917)

50) Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, S.330, 39. Auflage, Verlag Walter de Gruyter, Berlin 1959.

Lebenslauf

Am 9. Januar 1936 wurde ich, Jost Heinrich Arno Treiber, in Friedrichshafen als Sohn des Kaufmanns Arno Treiber und seiner Ehefrau Margarete, geb. Brunner geboren.
Von 1942 - 1946 besuchte ich die Volksschule in Ingolstadt. 1946 trat ich in die Oberrealschule Ingolstadt ein, an der ich 1954 die Reifeprüfung ablegte.
Seit dem Wintersemester 1954/55 studiere ich an der Universität München Chemie. Am 10. Mai 1957 legte ich hier die Diplomvorprüfung, am 15. Mai 1959 die Diplomhauptprüfung ab. Von 1959 - 1962 führte ich meine Diplomarbeit und die vorliegende Dissertation unter der Anleitung von Herrn Prof.Dr.E.O.Fischer durch.